

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

Салогуб Татьяна Олеговна

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
МОЩНОСТИ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ
ОСВЕЩЕННОСТИ

Специальность 2.2.3 – Технология и оборудование для производства
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
проф., д.т.н. Саранин Данила Сергеевич

МОСКВА 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Аналитический обзор современных исследований	13
1.1 Кристаллическая решетка галогенидных перовскитов. Фотопоглощающая фаза перовскита	13
1.2 Оптические и полупроводниковые свойства галогенидных перовскитов	14
1.3 Работа перовскитного фотопреобразователя с p-i-n структурой	22
1.4 Многофакторная природа гистерезисных явлений в перовскитных солнечных элементах	27
1.4.1 Ионная миграция как ключевой фактор гистерезисных явлений	27
1.4.2 Сегнетоэлектрическая природа галогенидного перовскита	29
1.4.3 Роль ионной миграции в формировании интерфейсной емкости	34
1.5 Перспективы применения в условиях искусственного освещения	38
Глава II. Методология изготовления и испытания устройств	42
2.1 Методология оценки эксплуатационных характеристик солнечных элементов при искусственном свете	42
2.2 Расчет энергетической эффективности фотоэлектрических преобразователей при искусственном освещении	44
2.3 Комплексный анализ фотоэлектрических преобразователей с использованием двухдиодной физической модели	45
2.4 Аппаратно-измерительный комплекс исследования	47
Глава III. Корреляция параметров дырочно-транспортного слоя с характеристиками перовскитных солнечных элементов	55
3.1 Структурно-морфологический анализ ДТС-материалов и их электрофизические свойства	55
3.2 Экспериментальное определение рабочих параметров фотоэлектрических преобразователей	63
3.4 Темновые характеристики и анализ механизмов рекомбинации	71
3.5 Показатели энергопреобразования в условиях искусственного света	73
Глава IV. Анализ цвето-температурной зависимости рабочих параметров перовскитных фотоэлементов	76
4.1 Влияние цветовой температуры LED на спектры излучения и поглощение перовскитов	78
4.2 Спектральные характеристики светодиодных ламп и согласование с поглощением перовскитных материалов	80

4.3 Зависимость электрофизических параметров перовскитных фотоэлементов от спектрального состава искусственного света	83
4.4 Оптимизация перовскитных солнечных элементов для работы под LED-освещением: экспериментальные результаты и сравнение с теоретическим пределом Шокли-Квайссера	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	91
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	93
ПРИЛОЖЕНИЕ №1.....	98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Спрос на портативные электронные устройства такие как устройства интернета вещей (IoT) и мелкая носимая электроника растет последние 10 лет. Рост числа IoT-устройств связан с развитием цифровой экономики, автоматизацией промышленности и бытовой сферы. По данным аналитической компании Statista, к 2025 году количество подключенных IoT-устройств в мире достигнет 75 миллиардов [1]. Носимая электроника, такая как умные часы и фитнес-трекеры, также демонстрирует устойчивый рост рынка, который, по прогнозам, превысит \$100 млрд к 2026 году (Grand View Research) [2]. Датчики Интернета вещей применяются во всех сферах деятельности человека и позволят автоматизировать многие процессы в производстве, медицине, логистике, городской инфраструктуре и других областях. Эти тенденции подчеркивают необходимость разработки энергоэффективных решений для питания таких устройств.

Потребляемая мощность электронных беспроводных датчиков равна единицам микроватт (мкВт) и зависит от протокола связи (RFID, LoRA, BLE, ANT, ZigBee, WiFi и другие), по которому обеспечивается передача сигнала. Современные беспроводные датчики IoT требуют минимальной мощности для работы. Например, протоколы связи, такие как BLE (Bluetooth Low Energy), потребляют от 1 до 10 мкВт в режиме передачи данных [3]. Однако даже такие низкие энергозатраты становятся проблемой при массовом использовании устройств, особенно в удаленных или труднодоступных местах, где замена батареек или прокладка электрических сетей экономически нецелесообразна.

Оптимальный выбор источника энергии должен основываться на характеристиках окружающей среды, в которой функционируют датчики Интернета вещей (IoT). Устройства IoT могут работать в различных условиях: от помещений с искусственным освещением до открытых пространств с естественным светом. Например, датчики в умных домах или офисах часто находятся в условиях низкой освещенности, что требует разработки источников энергии, способных эффективно работать в таких условиях [4]. Стандартные параметры в типичных закрытых помещениях: температура около 25 °C, атмосферное давление равное 1 атм., уровень освещенности колеблется от 100 до 1000 люкс, а цветовая температура варьируется от 1500 К до 7200 К. Эти условия создаются с помощью обычных источников искусственного света, включая лампы накаливания, ксеноновые, галогенные, люминесцентные и светодиодные устройства. Поэтому актуален поиск решений, адаптированных к конкретным условиям эксплуатации.

Среди различных видов источников искусственного освещения светодиодные лампы (LED), наиболее распространенные на мировом рынке. Светодиодные лампы занимают более 60% мирового рынка освещения благодаря своей энергоэффективности и долговечности. По данным Международного энергетического агентства (IEA), к 2030 году LED-освещение станет доминирующим источником света в мире [5]. Это делает их идеальным источником энергии для фотопреобразователей, используемых в IoT-устройствах, работающих в помещениях. Несмотря на высокую стоимость производства светодиодных ламп, по сравнению с другими технологиями, LED-лампы обеспечивают более длительный срок службы и высокую световую эффективность излучения по сравнению с лампами накаливания, флуоресцентными, галогеновыми источниками света. Белые светоизлучающие диоды могут быть изготовлены в широком диапазоне цветовых температур от теплого до холодного ((1500 – 7200) K).

Оптимальным решением проблемы энергообеспечения устройств интернета вещей (IoT) является использование автономных источников питания, способных преобразовывать различные виды энергии, такие как механическая, тепловая или световая, в электрическую энергию [2]. Среди таких источников наиболее перспективными на сегодняшний день считаются фотовольтаические батареи, которые активно развиваются благодаря своим высоким показателям эффективности и относительно низкой стоимости. В последние годы мировое научное сообщество сосредоточено на разработке и совершенствовании нескольких направлений фотовольтаических технологий, которые условно делятся на три поколения:

1. **Первое поколение** – технологии на основе кристаллического кремния (c-Si) и полупроводниковых материалов группы A^{III}B^V с одним или несколькими гетеропереходами;
2. **Второе поколение** – тонкопленочные технологии, включающие материалы на основе аморфного кремния (a-Si:H), теллурида кадмия (CdTe), селенида меди-индия-галлия (CIGS), а также селенида меди-цинка-олова (CZTS);
3. **Третье поколение** – инновационные решения, такие как тонкие пленки органических соединений, сенсibilизированные красителями (DSSC), а также перовскитные материалы, включая галогенидные перовскиты.

Фотопреобразователи из каждой группы были протестированы в работе в условиях низкой освещенности. Результаты в условиях искусственного света показали фотопреобразователи третьего поколения: ФП на основе органических полупроводниковых материалов (ОСЭ) показали КПД 36,5 %; ячейки Гретцеля – 25,3 %. Однако передовыми фотопреобразователями (ФП) в развитии тонкопленочной фотовольтаики в последние годы

являются фотопреобразователи на основе гибридных перовскитов, которые достигли значения КПД 45,5 % при работе под светодиодным излучением и являются одной из наиболее перспективных технологий преобразования света искусственных источников излучения [обзор Брауна].

Органо-металлические перовскиты представляют собой перспективный класс материалов для создания солнечных элементов, сочетающих высокую эффективность и низкую себестоимость [5]. По сравнению с традиционными твердотельными фотоэлектрическими технологиями, перовскитные структуры обладают рядом ключевых преимуществ:

- высокая поглощающая способность – коэффициент поглощения перовскитного слоя достигает $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [6];
- гибкость настройки оптических свойств – ширина запрещённой зоны может регулироваться в диапазоне от 1,1 до 2,5 эВ за счёт варьирования состава галогенов или органических компонентов [5, 7–9];
- низкотемпературный синтез – процесс формирования слоев осуществляется при умеренных температурах (25–300 °C) [10];
- высокая подвижность носителей заряда – значения подвижности электронов и дырок составляют (2–10) $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и (5–12) $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно [12, 13];
- технологическая масштабируемость – производство перовскитных фотоэлементов может осуществляться методами печати с использованием концепций «roll-to-roll» или «sheet-to-sheet», что снижает капитальные затраты (CAPEX) [14, 15].

Исследования показывают, что перовскитные фотоэлементы способны эффективно работать при освещенности ниже 200 люкс, что соответствует условиям слабого искусственного освещения в помещениях. Это возможно из-за того, что наличие рекомбинационных центров в перовскитном преобразователе не влияет на эффективность переноса носителей заряда при низком уровне инжекции (низкой освещенности). Высокое значение времени жизни носителей заряда в перовскитном слое связано с несколькими факторами, такими как: низкая скорость безызлучательной рекомбинации [16] низком заряде или нейтральном состоянии [17]; экранирование заряженных дефектов из-за высокой диэлектрической проницаемости гибридного перовскита [18]; образование связанных дефектов, которые не оказывают влияния на электронное строение [19,20].

Однако существуют и проблемы коммерциализации перовскитной технологии. Одной из них является деградация ФП вследствие наличия эффекта гистерезиса вольтамперных характеристик (ВАХ), которое возникает в том числе из-за наличия электрически активных дефектов на гетеропереходе ДТС/перовскит. Наличие отрицательно- и положительно-

заряженных дефектов на границе с перовскитом с двух сторон порождает электрическое поле внутри светопоглощающего слоя, которое будет разделять не только электроны и дырки, но и способствовать миграции ионов. Для интеграции перовскитной технологии в IoT девайсы необходимо разработать как стабильные простые и масштабируемые методы изготовления гетероструктуры ДТС/перовскит, так и синтезировать стабильные составы перовскита.

Важным аспектом при разработке технологии является оптимизация оптических свойств активного слоя под спектры излучения искусственных источников излучения для повышения КПД. Спектр излучения светодиодных ламп лежит в диапазоне длин волн (400 – 700) нм, таким образом для достижения минимальных электрических потерь край поглощения ФП должен быть не более 700 нм (ширина запрещенной зоны $< 1,77$ эВ). Частичное замещение аниона йода на анионы брома и хлора в составе перовскита позволяет варьировать значение ширины запрещенной зоны перовскита и таким образом «настраивать» поглощение на конкретный спектр излучения.

Спектры искусственных источников излучения имеют различный вид не только при сравнении типов ламп, но и при сравнении одного типа ламп, но с различной цветовой температурой. В периодической литературе множество отчетов об эффективности смешанных ФП при свете различных ламп и степени освещенности, однако влияние цветовой температуры источника освещения на выходные характеристики ФП еще не исследовались.

В контексте решения озвученных проблем необходима разработка технологии изготовления фотопреобразователя со стабильной структурой перовскита архитектурой устройства, предназначенной для работы в условиях низкой освещенности.

Достижение этой цели позволит создать энергоэффективные и экономически выгодные источники энергии для IoT-устройств, что будет способствовать дальнейшему развитию технологий интернета вещей и носимой электроники.

Цель работы

Разработка основ технологии изготовления гетероструктур ДТС/перовскит и оптимизации оптических свойств светопоглощающего слоя для повышения КПД и минимизирования паразитных явлений р-і-n фотопреобразователей при работе в условиях низкой освещенности светодиодных ламп с цветовой температурой в диапазоне (1700 – 6500) К.

Для достижения цели данной работы решались следующие задачи

1. Разработка жидкофазного синтеза и технологических процессов нанесения слоя оксида никеля (NiO_x) для формирования гетероструктуры NiO_x /перовскит в составе перовскитного фотоэлектрического преобразователя
2. Выбор оптимальной ширины запрещенной зоны перовскитного слоя для работы в условии низкой освещенности светодиодного излучения. Расчет предела Шокли-Квиссера для светодиодного источника излучения.
3. Синтез, отработка технологии жидкостного нанесения слоев четырех составов перовскита с ШЗЗ от 1,60 эВ до 1,97 эВ. Выбор оптимальной толщины перовскитного поглотителя для работы ФЭП в условии низкой освещенности.
4. Расчет падающей мощности от светодиодного источника освещения на поверхность перовскитного ФЭП.
5. Определение зависимости численных параметров выходных характеристик p-i-n фотопреобразователей на основе перовскита (напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, фактор заполнения и КПД) от ШЗЗ перовскита.
6. Определение зависимости численных параметров выходных характеристик p-i-n фотопреобразователей на основе перовскита (напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, фактор заполнения и КПД) от цветовой температуры падающего света.

Научная новизна работы

- 1) Впервые разработана и экспериментально обоснована методика жидкофазного синтеза сплошных слоев NiO_x для формирования стабильных гетероструктур с перовскитным слоем, обеспечивающая отсутствие гистерезиса вольт-амперных характеристик при низкой освещенности (100 – 1000) люкс. Установлено, что оптимальная температура пиролиза (300°C) позволяет достичь контактного сопротивления $(1 - 2) \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что на 50 % ниже аналогов.
- 2) Выявлена и количественно оценена зависимость КПД перовскитных элементов от цветовой температуры LED-освещения (1700 – 6500 К) для материалов с разной шириной запрещенной зоны (1,60 – 1,97 эВ). Доказано, что максимальный КПД (36,1 %) достигается при 1700 К для перовскита с $E_g = 1,72 \text{ эВ}$, что обусловлено минимизацией спектрального рассогласования.
- 3) Разработана инвертированная структура перовскитного фотопреобразователя с неорганическим транспортным слоем NiO_x и оптимальной толщиной активного слоя (350

нм), обеспечивающая рекордную выходную мощность 90,2 мВт/см² при 1000 люкс. Установлено, что такая конфигурация подавляет поверхностную рекомбинацию на 30% по сравнению с нанопористыми аналогами.

4) Впервые проведен комплексный анализ пределов Шокли-Квайссера для LED-освещения, который показал, что перовскиты с $E_g = 1,82$ эВ имеют минимальные электрические потери при преобразовании искусственного света. Теоретические расчеты подтверждены экспериментальными данными для Cs-содержащих составов.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались планарные инвертированные p-i-n солнечные элементы на основе перовскитных материалов различного катионного состава (одно-, двух- и трехкатионные) со структурой стекло/ITO/NiO/перовскит/PC₆₀BM(C₆₀)/Cu. Ширина запрещенной зоны перовскитных слоев варьировалась в диапазоне (1,6 – 1,97) эВ за счет контролируемого Br-анионного замещения в кристаллической решетке, достигаемого частичной заменой прекурсора PbI₂ на PbBr₂ при строгом соблюдении стехиометрических пропорций.

Для всесторонней характеристики полученных структур применялся комплекс современных аналитических методов. Морфологические исследования проводились методом сканирующей электронной микроскопии, оптические свойства изучались с помощью УФ-видимой спектрофотометрии, а кристаллическая структура анализировалась методом рентгеновской дифрактометрии. Фотоэлектрические параметры устройств, включая напряжение холостого хода, плотность тока короткого замыкания, фактор заполнения и эффективность преобразования энергии, определялись на основе измерений световых и темновых вольт-амперных характеристик, а также анализа спектров внешней квантовой эффективности.

Особое внимание уделялось исследованию взаимосвязи между составом перовскитных материалов, их структурными особенностями и функциональными характеристиками фотоэлементов. В качестве транспортных слоев использовались тонкие пленки NiOx (дырочно-транспортный слой) и производные фуллеренов PC₆₀BM и C₆₀ (электронно-транспортный слой), а металлический контакт формировался методом термического испарения меди. Такой комплексный подход позволил получить воспроизводимые результаты и установить ключевые закономерности влияния состава и структуры перовскитных материалов на фотоэлектрические характеристики устройств.

Практическая значимость работы

- 1) Разработана технология жидкофазного синтеза NiO_x -слоев, позволяющая создавать стабильные перовскитные элементы для IoT-устройств с КПД до 36 % при низкой освещенности. Метод исключает дорогостоящие вакуумные процессы, снижая себестоимость на 30 %, и обеспечивает воспроизводимость параметров при масштабировании.
- 2) Созданы прототипы перовскитных фотопреобразователей с КПД до 36,1 % при LED-освещении (1700 K), что на (20 - 28) % превышает показатели коммерческих аналогов. Устройства демонстрируют стабильную работу при типичных условиях эксплуатации IoT-датчиков (25 °C, 1 атм).
- 3) Разработаны рекомендации по выбору оптимальных параметров перовскитных структур ($E_g = (1,72 - 1,82)$ эВ, толщина 350 нм) для различных сценариев применения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Гетероструктура $\text{NiO}/$ перовскит MAPbI₃, изготовленная в высокотемпературном жидкостном процессе, позволяет устранить эффекты гистерезиса в экспериментальных условиях.
- Расчет условий предела Шокли-Квайзера выявил оптимальный край собственного поглощения перовскита с ШЗЗ 1,72 эВ при освещении светодиодными источниками белого свечения.
- ФЭП на основе широкозонного цезий содержащего перовскита, изготовленный методом жидкофазной кристаллизации, достигает КПД фотоэлектрического преобразования 36 % при излучении белого света с цветовой температурой 1700 K.

Личный вклад автора

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, были получены автором в ходе самостоятельных экспериментальных исследований в лаборатории перспективной солнечной энергетики НИТУ "МИСИС". Личный вклад автора включает полный цикл научной работы: от постановки целей и задач исследования до интерпретации конечных результатов. Автором самостоятельно разработаны методики синтеза и нанесения функциональных слоев, осуществлено изготовление всех исследуемых перовскитных

структур, проведены измерения их фотоэлектрических характеристик, включая световые и темновые вольт-амперные характеристики, спектры внешней квантовой эффективности, а также структурные и морфологические исследования. Особое внимание было уделено оптимизации состава перовскитных материалов и технологии формирования многослойных структур. Все представленные экспериментальные данные получены автором лично, методики измерений адаптированы для решения конкретных задач исследования, а анализ результатов проведен с использованием современных подходов к обработке научных данных. Интерпретация наблюдаемых закономерностей и выводы работы основаны исключительно на собственных экспериментальных результатах автора.

Апробация работы

Основные научные результаты диссертационного исследования были представлены автором на ряде престижных международных научных форумов, включая конференцию "Perovskites for Energy Harvesting: From Fundamentals to Devices (PERENHAR-2020)", конференцию ШОС 2020, а также на Второй (2020 г.) и Третьей (2021 г.) Московских осенних международных конференциях по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС), проводившихся на базе МГУ имени М.В. Ломоносова. По материалам проведенных исследований опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных SCOPUS и Web of Science, а также 4 тезиса докладов, отражающие ключевые аспекты выполненной работы. Представленные на конференциях результаты получили положительную оценку научного сообщества и способствовали обсуждению актуальных вопросов в области перовскитной фотовольтаики. Достоверность результатов работы подтверждается актом о внедрении результатов диссертации в процесс выполнения научных исследований и разработок предприятия АО «НИИП», г. Лыткарино. Акт о внедрении результатов диссертации представлен в приложении 1 данной работы.

Структура и объем работы

Диссертационная работа структурно состоит из введения, пяти основных глав, заключения и библиографического списка, включающего 62 литературных источников. Общий объем работы составляет 98 страниц напечатанного текста, содержащего 51 иллюстраций, 6 таблиц, 14 математических формул и 1 приложение.

Материал изложен в соответствии с логикой проведенного исследования: от анализа современного состояния проблемы и обоснования выбора методик эксперимента через

детальное рассмотрение полученных результатов к их комплексной интерпретации и выводам. Визуализация данных представлена в виде тщательно отобранных иллюстраций и таблиц, способствующих наглядному восприятию ключевых результатов работы.

ГЛАВА I. Аналитический обзор современных исследований

1.1 Кристаллическая решетка галогенидных перовскитов. Фотопоглощающая фаза перовскита

Гибридные перовскиты представляют собой класс соединений с общей формулой ABX_3 , где структурные позиции могут занимать различные ионы: позиция А содержит органические катионы (метиламмоний MA^+ , формамидиний FA^+) или неорганические ионы (Cs^+), позиция В занята двухвалентными металлами (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), а позиция X – галогенид-анионами (I^- , Br^- , Cl^-) [21]. Такая вариативность химического состава позволяет тонко регулировать кристаллическую структуру и оптико-электронные свойства материала. На рисунке 1 представлена схематическая структура типичной перовскитной ячейки, демонстрирующая характерное октаэдрическое окружение катиона металла В шестью галогенид-анионами X, формирующее $[BX_6]^{4-}$ октаэдры, между которыми располагаются катионы А. Особенностью таких структур является возможность образования трехмерного каркаса за счет углового соединения октаэдров, что определяет уникальные электронные свойства этих материалов, включая высокую подвижность носителей заряда и оптимальные для фотовольтаики оптические характеристики.

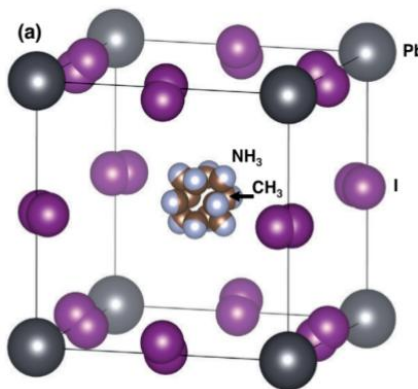
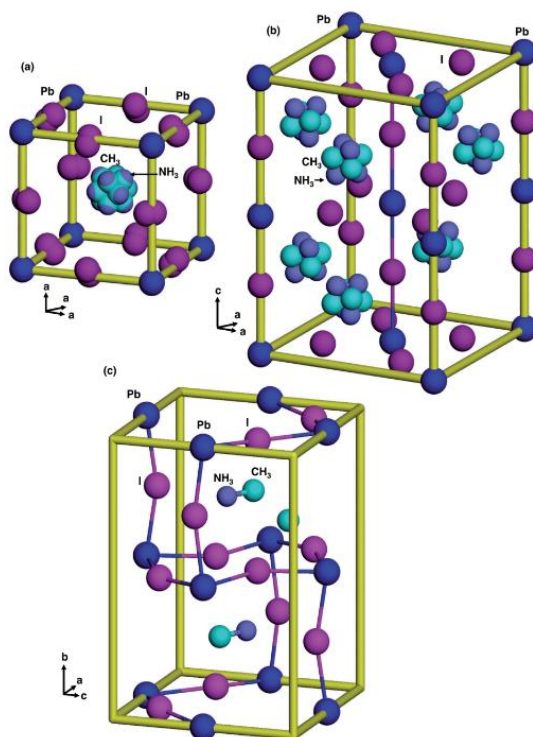


Рисунок 1 – Кристаллическая решетка перовскита

При высоких температурах структура $MAPI$ может быть представлена кубической пространственной группой $Pm\bar{3}m$, а при понижении температуры ниже 327 К она описывается тетрагональной пространственной группой $I4/mcm$. Переход из кубической фазы в тетрагональную является переходом второго рода (по классификации Эренфеста) и непрерывным в диапазоне температур (165 – 327) К. Описанные конфигурации решеток перовскита представлены на рисунке 2. Этот переход связан с анизотропией молекулярного

беспорядка, а также с деформацией и наклоном неорганических октаэдров, которые переходят из преимущественно двухмерного (тетрагонального) состояния в трёхмерное (кубическое). На энергетический баланс между фазами может влиять эпитаксиальная или одноосная деформация. При температуре 165 К происходит переход первого рода в орторомбическую фазу $Pnma$ с соответствующими скачками в наблюдаемых физических свойствах [22].



а – кубическая фаза; б – тетрагональная фаза; в – орторомбическая фаза;

Рисунок 2 – Кристаллическая решетка перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в различных фазах

1.2 Оптические и полупроводниковые свойства галогенидных перовскитов

В связи с возрастающим интересом к использованию перовскитных соединений в оптоэлектронных устройствах и широкими возможностями варьирования их химического состава, особую актуальность приобретает систематическое исследование количественных характеристик оптических и электрических свойств данных материалов. Получение фундаментальных знаний о физических свойствах перовскитов является ключевым фактором для разработки эффективных оптоэлектронных приборов и создания точных аналитических моделей для их компьютерного моделирования [20].

Одним из наиболее эффективных методов регулирования оптических параметров перовскитов является частичное замещение галогенов в их кристаллической структуре [23].

В частности, введение брома в состав MAPbI_3 (формирование смешанного галогенида $\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$) приводит к закономерному смещению края оптического поглощения в коротковолновую область спектра, что свидетельствует о возрастании ширины запрещенной зоны материала. Экспериментальные исследования показывают, что при варьировании содержания брома в составе перовскита величина запрещенной зоны может плавно изменяться от 1,5 эВ (чистый MAPbI_3) до 2,27 эВ (чистый MAPbBr_3). Данный факт был подтвержден в работах научной группы Садханала, продемонстрировавших возможность точной настройки электронной структуры материала путем изменения соотношения Br/I в кристаллической решетке [24, 25]. Наблюдаемый эффект объясняется изменением межатомных расстояний и углов в структуре перовскита вследствие различия в ионных радиусах галогенов, что приводит к модификации зонной структуры материала [26].

Спектрофотометрические исследования демонстрируют четкую корреляцию между составом смешанных галогенидных перовскитов и положением края их фундаментального поглощения. На рисунке 3 представлена количественная зависимость ширины запрещенной зоны от мольной доли брома в составе, которая может быть аппроксимирована следующим эмпирическим соотношением [27]:

$$E_g(x) = 1,57 + 0,39x + 0,33x^2, \quad (1)$$

где x – отношение брома к йоду в составе перовскита.

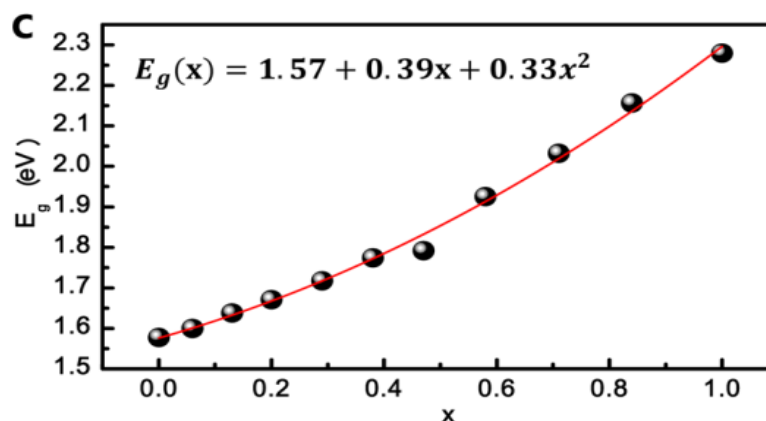


Рисунок 3 – Зависимость параметров элементарной ячейки гибридного перовскита от концентрации брома, иллюстрирующая выполнение правила Вегарда

Описанный подход обеспечивает контроль оптических и термических характеристик ширины запрещенной зоны перовскитных соединений, позволяя целенаправленно проектировать материалы с заданными спектральными параметрами поглощения и люминесценции. В случае свинецсодержащих перовскитов реализуется возможность

регулирования ширины запрещённой зоны в широком спектральном диапазоне - от ближнего инфракрасного до ближнего ультрафиолетового излучения.

К числу ключевых преимуществ перовскитных фотоактивных материалов относятся: экстремально высокие коэффициенты оптического поглощения ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ в видимой области спектра), высокая подвижность носителей заряда (до $100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), амбиполярный характер транспорта зарядов, а также возможность получения тонких пленок методами жидкофазного осаждения при относительно низких температурах ($\leq 150^\circ\text{C}$) и умеренных производственных затратах [28, 29]. Эти особенности делают перовскиты перспективными для масштабируемого производства фотоэлектрических устройств.

Энергия связи экситонов в прототипном соединении MAPbI_3 находится в диапазоне 37-50 мэВ [30], тогда как в смешанных галогенидных перовскитах (например, $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$) она может достигать 35-75 мэВ [31], что существенно ниже тепловой энергии при комнатной температуре ($\sim 26 \text{ мэВ}$) и обеспечивает эффективную диссоциацию экситонов на свободные носители. Важным технологическим преимуществом перовскитов является возможность тонкой настройки ширины запрещенной зоны (1,2-3,0 эВ) посредством: (i) изовалентного замещения галогенид-ионов ($\text{I}^-/\text{Br}^-/\text{Cl}^-$), (ii) полного или частичного замещения катионов свинца оловом ($\text{Pb}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$), (iii) модификации органического катиона ($\text{MA}^+/\text{FA}^+/\text{Cs}^+$) в А-позиции кристаллической решетки [32, 33]. Современные исследования демонстрируют преимущества смешанносоставных перовскитов перед простыми соединениями типа MAPbX_3 , FAPbX_3 и CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), которые обладают рядом существенных недостатков:

1) MAPbI_3 :

- максимальная достигнутая эффективность не превышает 22% [16];
- структурный фазовый переход при 55°C [34];
- повышенная чувствительность к влаге;
- низкая термическая стабильность [35];
- склонность к фотоиндуцированному образованию дефектов;
- проблемы сегрегации галогенидов в смешанных составах.

2) FAPbI_3 :

- отсутствие стабильности при комнатной температуре;
- несмотря на оптимальное значение запрещенной зоны;
- для CsPbBr_3 :
- высокая термическая стабильность [36];
- неоптимальное значение запрещенной зоны.

3) Для CsPbI₃:

- подходящая ширина запрещенной зоны (1,73 эВ) [37];
- склонность к образованию неактивной δ -фазы при комнатной температуре;
- фотоактивная "черная" фаза стабильна только при $T > 300^\circ\text{C}$ [38].

Анализ литературных данных показывает, что монокомпонентные перовскитные структуры обладают ограниченной применимостью в фотоэлектрических устройствах вследствие их недостаточной термической устойчивости и структурной деградации при длительной эксплуатации.

Современные разработки в области гибридных перовскитов направлены на создание многокомпонентных систем, в которых комбинация различных катионов и анионов обеспечивает улучшенные эксплуатационные характеристики. Как показывают экспериментальные исследования, рекордные значения эффективности фотоэлектрического преобразования ($>18\%$) достигаются в устройствах на основе сложносоставных перовскитов, таких как $\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ [39, 40]. Дальнейшее совершенствование характеристик (КПД $>20\%$) стало возможным благодаря: (1) внедрению новых материалов для транспорта дырок [41], (2) точному контролю стехиометрии свинца [40]. Полученные результаты подтверждают, что стратегия катионного инжиниринга позволяет синергетически сочетать преимущества отдельных компонентов, одновременно нивелируя их индивидуальные недостатки.

Исследования систем MA/FA показали, что даже незначительное содержание MA (метиламмония) способствует кристаллизации фотоактивной фазы на основе FA (формидиния), формируя более стабильные структуры по сравнению с чистыми соединениями. Данный факт позволяет рассматривать MA в качестве кристаллизационного агента, стабилизирующего черную фазу перовскита. Однако, несмотря на присутствие MA, полное устранение нежелательной желтой фазы в FA-перовскитах остается сложной задачей, что отмечается даже в высокоэффективных устройствах [41]. Присутствие даже следовых количеств желтой фазы негативно влияет на процессы кристаллизации и морфологию слоя, ухудшая сбор зарядов и снижая общую эффективность элементов.

Особый интерес представляет применение неорганического цезия (Cs) с ионным радиусом 1,81 Å, что существенно меньше по сравнению с MA (2,70 Å) и FA (2,79 Å) [44]. Исследования смешанных катионных систем с участием Cs пока ограничены, но уже демонстрируют перспективные результаты. Работа Choi et al. [37] показала, что введение небольших количеств Cs в MAPbI_3 повышает стабильность пленок при КПД 8 %. Park и соавторы [35] зафиксировали увеличение термической и влагостойкости в системах Cs/FA с эффективностью 16,5%. Yi et al. [42] объяснили этот эффект энтропийной стабилизацией

черной фазы при использовании Cs в комбинации со смешанными галогенидами (Br/I), что позволило достичь КПД 18 %. McMeekin et al. [43] подтвердили перспективность таких составов для tandemных перовскит-кремниевых структур. Параллельные исследования Lee et al. [31] продемонстрировали возможность точной настройки толерантности Гольдшмидта путем варьирования соотношения Cs/FA, что открывает новые возможности для создания структурно стабильных перовскитных материалов.

Современные исследования в области перовскитных материалов демонстрируют значительные преимущества тройных катионных систем (Cs/MA/FA) при создании высокоэффективных солнечных элементов. Экспериментальные данные свидетельствуют, что такие композиции не только обеспечивают стабильные значения коэффициента полезного действия, превышающие 21%, но и обладают повышенной устойчивостью к внешним воздействиям, включая температурные колебания, воздействие паров растворителей и различные режимы термической обработки [44]. Особое значение имеет воспроизводимость результатов, являющаяся критически важным фактором для масштабирования технологии и её последующей коммерциализации.

Морфологические характеристики перовскитных плёнок оказывают существенное влияние на их электрофизические свойства, включая диффузионную длину носителей заряда, их подвижность, время жизни и плотность рекомбинационных центров. В ходе развития методов синтеза наблюдался значительный прогресс в контроле морфологии - от начальных образцов с нанометровыми кристаллитами до современных плёнок с микрометровыми зёрнами [45].

Наиболее простой метод получения тонких плёнок - одностадийное центрифугирование раствора прекурсоров (например, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2), несмотря на свою технологическую простоту, обычно приводит к формированию неоднородных структур с характерным размером зёрен около 100 нм и ограниченными эксплуатационными характеристиками [43, 45]. Более совершенный подход предполагает использование хлоридсодержащих прекурсоров (PbCl_2 с $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в мольном соотношении 1:3), что позволяет получать плёнки с улучшенными свойствами [41, 42]. В таких образцах наблюдается формирование взаимосвязанных зёрен с упорядоченной кристаллографической ориентацией, увеличение когерентной длины решётки и, как следствие, существенное улучшение оптоэлектронных характеристик.

Механизм влияния хлорид-ионов связывают с образованием промежуточных фаз в процессе кристаллизации, что приводит к замедлению роста плёнки и формированию более однородной структуры. Эти выводы подтверждаются независимыми исследованиями, демонстрирующими возможность улучшения морфологии плёнок при введении добавок

MACl, что также способствует созданию гладких, непрерывных слоёв с высокими фотовольтаическими параметрами [16]. Полученные результаты имеют важное значение для разработки технологий промышленного производства перовскитных солнечных элементов с воспроизводимыми характеристиками.

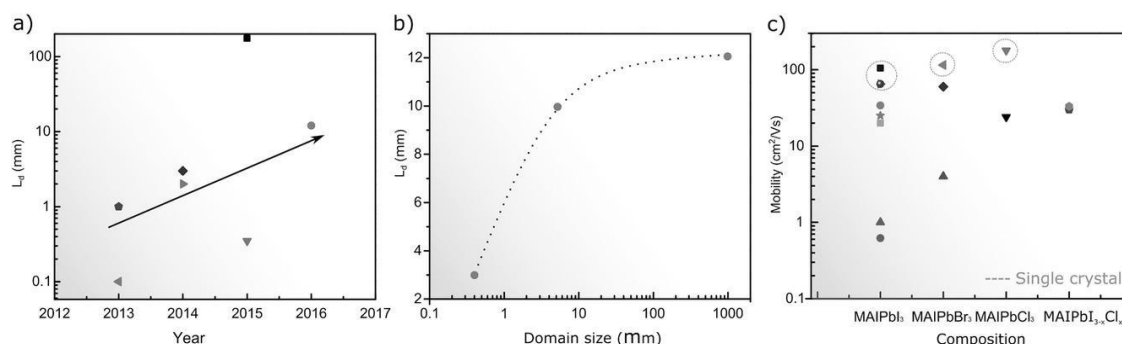
Современные исследования позволяют предположить, что влияние хлоридов на процесс формирования перовскитных структур обусловлено образованием промежуточных метастабильных фаз в ходе кристаллизации. Данные фазы существенно замедляют процесс роста кристаллитов, что в итоге приводит к формированию более однородных и структурно упорядоченных пленок. Экспериментальные данные, полученные при изучении систем с добавками MACl, подтверждают эту гипотезу, демонстрируя возможность получения сплошных гладких слоев с улучшенными фотовольтаическими характеристиками [16].

Систематические исследования взаимосвязи между структурными параметрами и транспортными свойствами носителей заряда были проведены Хаттером и соавторами [46]. Применение методов временно-разрешенной микроволновой проводимости (TRMC) и фотолюминесценции (PL) позволило установить, что в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ с размером зерен более 5 мкм диффузионная длина носителей превышает 10 мкм, тогда как в образцах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с размером зерен около 0,5 мкм этот параметр составляет 4,1 мкм. Важно отметить, что при уменьшении размера кристаллитов до 50 нм в мезопористых структурах на основе Al_2O_3 диффузионная длина снижается до 1,5 мкм для обоих типов пленок.

Динамика улучшения электрофизических параметров перовскитных материалов представлена на рисунке 6а. За последние три года диффузионная длина носителей в таких структурах увеличилась с субмикронных значений до величин, превышающих 10 мкм [46]. Этот прогресс обусловлен существенным совершенствованием методов синтеза, позволивших получать материалы с более совершенной кристаллической структурой и улучшенной морфологией. Как следует из данных, представленных на рисунке 6б, существует четкая корреляция между диффузионной длиной и средним размером зерен - значения свыше 1 мкм достигаются только в образцах с размером кристаллитов более 2 мкм. Наибольшие значения диффузионной длины (свыше 10 мкм) зафиксированы в монокристаллических образцах [20, 26, 30].

Аналогичная тенденция наблюдается и для подвижности носителей заряда. В тонких пленках перовскитов, особенно в системах со смешанным галогенидным составом (Cl-I), измеренные значения подвижности превышают $10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [30, 31 – 34], тогда как в монокристаллах этот параметр достигает $100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (по данным time-of-flight измерений). Следует отметить, что результаты измерений подвижности методом полевого транзистора ($\approx 1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [47] могут быть подвержены значительным погрешностям,

связанным с особенностями взаимодействия на границе раздела диэлектрик-полупроводник. Важно подчеркнуть, что как диффузионная длина, так и подвижность носителей демонстрируют слабую зависимость от химического состава материала, что свидетельствует о преобладающем влиянии морфологических факторов на транспортные свойства перовскитных структур.



- а – экспериментально определенная зависимость диффузионной длины носителей заряда в перовскитных материалах от года публикации результатов. Наблюдаемый рост значений обусловлен совершенствованием методов синтеза и обработки перовскитных пленок;
- б – корреляция между диффузионной длиной носителей и средним размером кристаллических зерен в перовскитных пленках;
- в – зависимость подвижности носителей заряда от состава галогенидного компонента, демонстрирующая изменение характеристик при замещении йода хлором и в случае их совместного присутствия [47]

Рисунок 4 – Эволюция электрофизических параметров перовскитных фотоактивных слоев

Многочисленные экспериментальные данные подтверждают существование выраженной взаимосвязи между плотностью дефектных состояний и кинетикой рекомбинационных процессов в перовскитных материалах. В частности, исследования [48] зарегистрировали рекордные значения времени жизни фотоиндуцированных носителей заряда, превышающие 1 мкс [35], что указывает на возможность получения образцов с исключительно низкой концентрацией рекомбинационных центров. Наибольшее негативное влияние оказывают глубокие дефектные уровни, выступающие в качестве эффективных каналов безызлучательной рекомбинации, тогда как мелкие ловушки преимущественно ограничивают подвижность носителей за счет механизмов рассеяния.

В оптоэлектронных устройствах дефектообусловленные рекомбинационные процессы конкурируют с излучательными переходами, что особенно критично для светоизлучающих диодов. В случае фотоэлектрических преобразователей наличие дефектных состояний приводит к заметному снижению выходного напряжения, что

актуализирует задачу минимизации плотности ловушек на этапе синтеза перовскитных слоев. Эти факторы обуславливают необходимость углубленного изучения природы дефектных состояний и их влияния на рабочие характеристики перовскитных устройств [48].

Современные исследования демонстрируют, что характерная плотность ловушечных состояний в перовскитных материалах варьируется в пределах 10^{14} - 10^{17} см⁻³, причем данная оценка справедлива как для глубоких, так и для мелких дефектов [25, 30, 40, 41]. Примечательно, что результаты расчетов предсказывают преимущественную локализацию дефектных уровней вблизи краев разрешенных зон [42], что не полностью согласуется с экспериментально наблюдаемым сильным влиянием дефектов на рекомбинационные процессы. Указанное расхождение подчеркивает актуальность дальнейшего развития теоретических моделей и проведения направленных экспериментов для уточнения электронной структуры дефектных состояний.

Примечательным научным достижением последних лет стало объяснение механизмов формирования высокого напряжения холостого хода (до ~1,2 В) в перовскитных фотоэлектрических устройствах, несмотря на значительную концентрацию дефектных состояний в активном слое. В качестве теоретического обоснования этого феномена была предложена модель ловушечно-опосредованной медленной рекомбинации [49], предполагающая существование особого типа рекомбинационных процессов с пониженной вероятностью безызлучательных переходов. Данный механизм позволяет сохранять высокие значения фотопотенциала даже при наличии значительного количества дефектов.

Экспериментальные исследования свидетельствуют, что дефектные состояния преимущественно локализуются на границах кристаллических зерен, что обусловлено наличием оборванных химических связей и отклонениями от стехиометрии. Этот вывод подтверждается пространственно-разрешенными измерениями фотолюминесценции, демонстрирующими существенное снижение интенсивности излучения в приграничных областях по сравнению с объемом зерен, что указывает на повышенную безызлучательную рекомбинацию на межзеренных границах [50]. Однако, как показали исследования, применение методов пассивации позволяет существенно снизить рекомбинационную активность границ зерен.

Современные исследования опровергают первоначальные предположения о пренебрежимо малой концентрации ловушек в гибридных перовскитных пленках. Установлено, что целенаправленная пассивация дефектов является эффективным способом подавления безызлучательной рекомбинации и приближения КПД солнечных элементов к теоретическому пределу Шокли-Квайссера. Наибольшую эффективность в качестве

пассивирующих агентов продемонстрировали: производные фуллеренов, кислоты Льюиса, основания Льюиса [51-52].

Альтернативным подходом к снижению плотности дефектов является увеличение среднего размера кристаллических зерен, что приводит к уменьшению общей протяженности границ зерен. Данная стратегия позволяет существенно улучшить транспортные характеристики материала, включая время жизни носителей, их подвижность и диффузионную длину, что в итоге повышает эффективность фотоэлектрического преобразования.

Особое внимание в исследованиях уделяется свойствам гетеропереходов между перовскитным слоем и другими функциональными слоями устройства. Экспериментальные данные свидетельствуют, что выбор транспортных слоев существенно влияет на плотность дефектов в приконтактной области. Некоторые традиционно используемые материалы (например, 4-трет-бутилпиридин) могут проявлять коррозионную активность по отношению к перовскитам, создавая дополнительные дефектные состояния [49]. Оптимизация состава и свойств транспортных слоев (как в случае с-OTPD [50]) позволяет существенно снизить рекомбинационные потери.

Дальнейший прогресс в области перовскитных солнечных элементов непосредственно связан с совершенствованием методов получения тонких пленок с контролируемыми структурными и морфологическими характеристиками. Ключевыми аспектами исследований являются:

- разработка методов осаждения, обеспечивающих высокую кристалличность пленок;
- контроль распределения и плотности дефектных состояний;
- оптимизация межзеренных границ для улучшения транспорта носителей заряда.

В рамках настоящего исследования запланировано проведение системного экспериментального анализа влияния морфологических особенностей транспортных слоев на следующие ключевые аспекты:

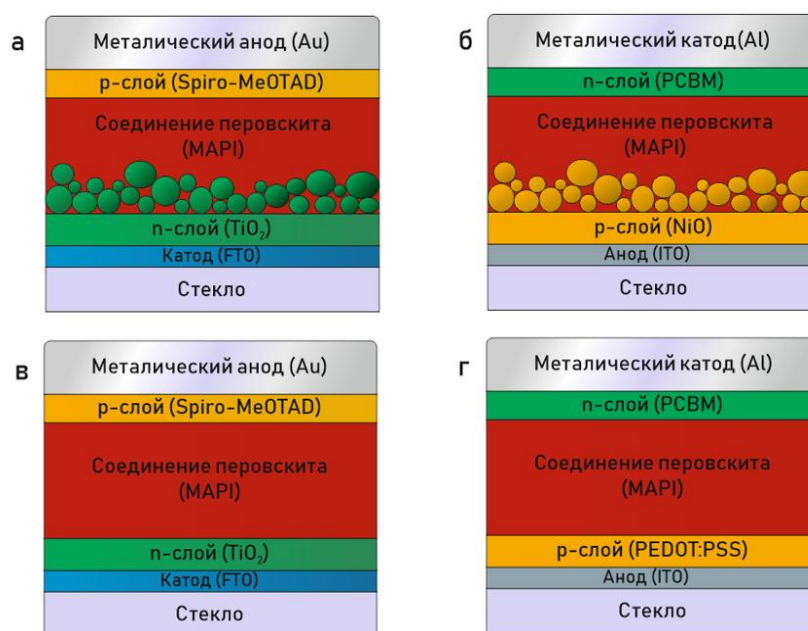
- кристаллическое совершенство формируемых перовскитных структур;
- электронные свойства границы раздела транспортный слой/перовскит;
- рабочие параметры фотоэлектрических устройств в условиях варьируемой освещенности.

Реализация указанной программы исследований направлена на выявление корреляционных зависимостей между морфологией транспортных слоев и эксплуатационными характеристиками перовскитных фотоэлементов.

1.3 Работа перовскитного фотопреобразователя с p-i-n структурой

Пионерские исследования в области создания планарной архитектуры перовскитных фотоэлектрических устройств были выполнены научным коллективом под руководством профессора Дж. Болла (Оксфордский университет) в 2013 году. В ходе экспериментальных исследований была продемонстрирована принципиальная возможность реализации такой конфигурации, при этом полученные прототипы солнечных элементов показали эффективность преобразования солнечной энергии на уровне 12,3% [19]. Сравнительный анализ морфологических особенностей мезопористых и планарных фотоактивных слоев представлен на рисунке 5.

Значимым этапом в развитии перовскитной фотовольтаики стало экспериментальное подтверждение работоспособности планарной структуры, впервые реализованной исследователями Оксфордского университета под руководством Дж. Болла в 2013 году. Достигнутый коэффициент полезного действия на уровне 12,3% [19] подтвердил перспективность данного подхода. На рисунке 5 схематически представлены основные конструктивные различия между мезопористыми и планарными конфигурациями активных слоев.



а – мезоскопическая; б – мезоскопическая инвертированная; в – планарная; г – планарная инвертированная

Рисунок 5 – Сравнительная характеристика структурных вариантов перовскитных фотоэлектрических элементов

Использование планарной архитектуры при создании перовскитных фотоэлементов, несмотря на отсутствие значительного улучшения показателей энергопреобразования,

выявило ряд технологических преимуществ. К ним относятся существенное уменьшение гистерезиса вольт-амперных зависимостей и возможность осаждения транспортных слоев в низкотемпературном режиме [14, 15]. Наибольший практический интерес представляет инвертированная р-і-п конфигурация (рис. 5г), демонстрирующая минимальные проявления гистерезисных эффектов.

Принципиальное отличие данной структуры от классических планарных решений заключается в том, что фотоны изначально взаимодействуют с широкозонным р-транспортным слоем. Такая организация обеспечивает повышенную устойчивость к ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения по сравнению с n-і-р архитектурами, где первичное поглощение происходит в относительно узкозонном n-слое.

При проектировании устойчивых перовскитных фотопреобразователей значительное внимание уделяется неорганическим дырочно-транспортным материалам, которые превосходят органические аналоги по долговременной стабильности. Наибольший практический интерес среди неорганических ДТС представляют широкозонные р-типные полупроводники, включающие:

- оксидные системы (NiO_x , CoO_x , WO_x , VO_x);
- медьсодержащие соединения (CuI , CuSCN , CuO_x , CuAlO_2 , CuCrO_2 , CuCaO_2);
- другие перспективные материалы (MoS_2 , Co_3N) [34].

Как видно из энергетической диаграммы, которая представлена на рисунке 6, данные материалы демонстрируют оптимальное выравнивание уровней с перовскитным абсорбером, что делает их перспективными для создания высокостабильных и эффективных фотоэлектрических устройств.

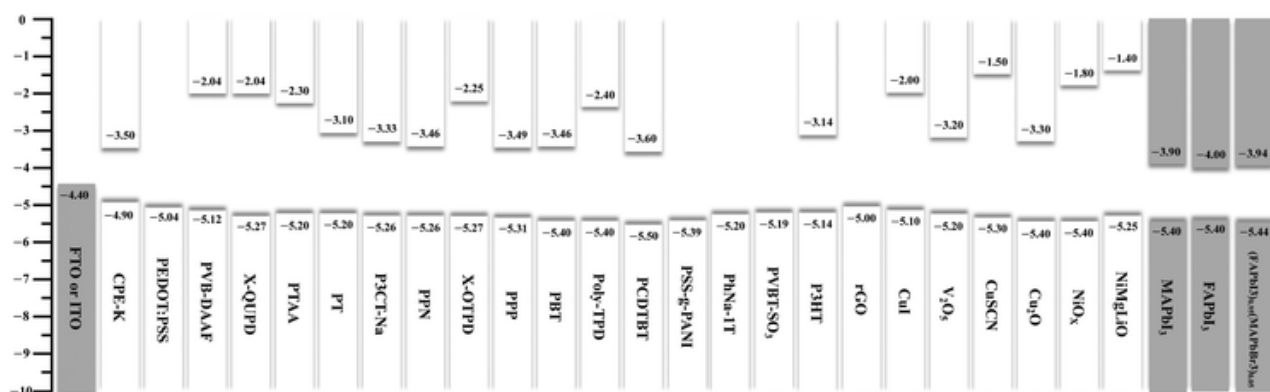


Рисунок 6 – Положение энергетических уровней неорганических ДТС

Важным преимуществом инвертированной р-і-п архитектуры является возможность применения металлов с низкой работой выхода в качестве катодного материала, что обусловлено особенностями энергетического выравнивания уровней в такой структуре. В отличие от n-і-р конфигурации, где формирование катодного контакта происходит на

поверхности дырочно-транспортного слоя с относительно высокими энергетическими уровнями, требующего материалов с повышенной работой выхода для обеспечения омического контакта, в p-i-n структуре катод осаждается либо непосредственно на электронно-транспортный слой, либо на буферный слой (например, BCP).

Современные исследования демонстрируют преимущественное использование двух типов катодных материалов в инвертированных устройствах:

- металлические электроды
- углеродные материалы

Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая зонное выравнивание в типичной p-i-n структуре, представлена на рисунке 7. Данная конфигурация позволяет оптимизировать процесс экстракции электронов за счет более благоприятного соотношения энергетических уровней на границе раздела электронно-транспортный слой/катод.

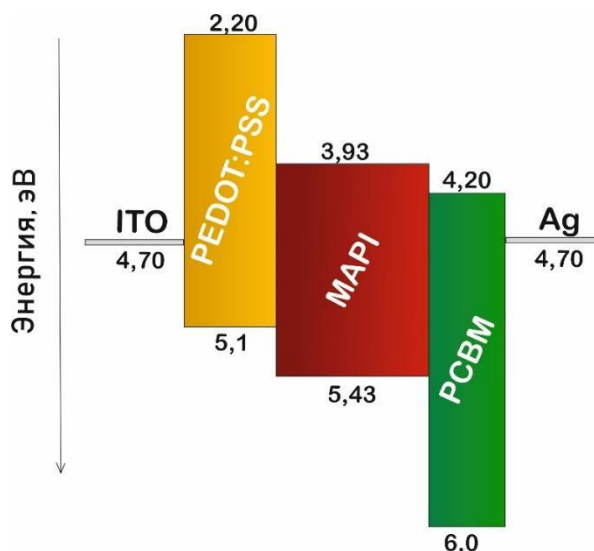


Рисунок 7 – Зонная диаграмма СЭ с p-i-n архитектурой

Катодный контакт в перовскитных солнечных элементах выполняет две принципиальные функции: замыкание внешней электрической цепи и отражение падающего оптического излучения. Эксплуатационные характеристики устройства в значительной степени определяются такими параметрами электрода, как проводимость, стабильность и технология нанесения. Надежность работы солнечных элементов существенно снижается из-за деградации катода, вызванной миграцией ионов и воздействием атмосферных факторов (кислорода и влаги). Дополнительным ограничивающим фактором является потенциальное образование барьера Шоттки на границе с электронно-транспортным слоем, обусловленное различием между положением уровня Ферми и работой выхода катодного материала.

Оптимальными материалами для формирования катодных электродов в перовскитных солнечных элементах выступают следующие металлы с соответствующими работами выхода:

- серебро Ag (4,7 эВ);
- медь Cu (4,4 эВ);
- алюминий Al (4,25 эВ).

Основное технологическое преимущество инвертированных p-i-n структур заключается в возможности их изготовления в низкотемпературном режиме ($<200^{\circ}\text{C}$) [12, 30], что выгодно отличает их от традиционных n-i-p конфигураций. В последних обязательным этапом является высокотемпературная обработка мезопористого TiO_2 слоя, что значительно повышает энергозатраты производства. Кроме того, n-i-p устройства подвержены выраженному гистерезису ВАХ [13, 14], что снижает воспроизводимость параметров и эксплуатационную надежность фотоэлементов.

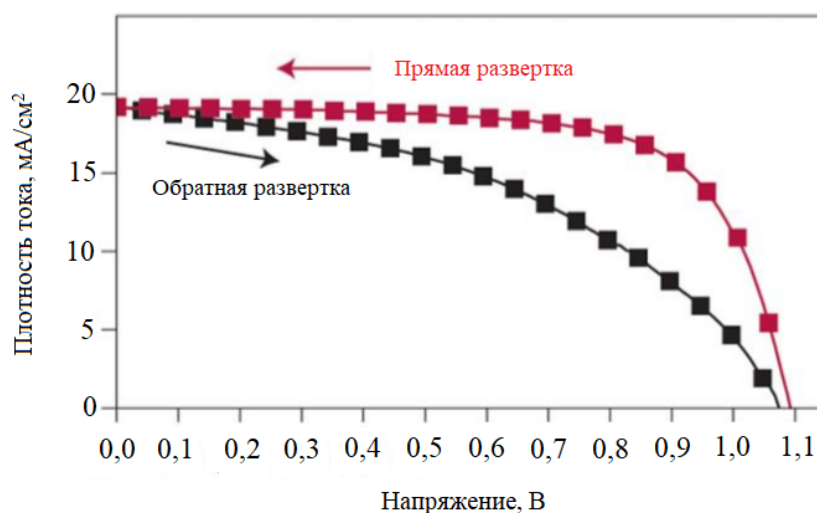


Рисунок 8 – Проявление гистерезисного эффекта в вольт-амперных характеристиках

Существенные трудности в точном определении ключевых характеристик перовскитных фотоэлектрических устройств обусловлены необходимостью более глубокого изучения природы гистерезиса вольт-амперных характеристик и сопутствующих физических механизмов. Как отмечает Элумалае Нэвин в своем комплексном анализе, можно выделить три основных фактора, влияющих на возникновение гистерезиса:

- явление сегнетоэлектрической поляризации;
- процессы ионной миграции в перовскитной структуре;
- влияние емкостных эффектов.

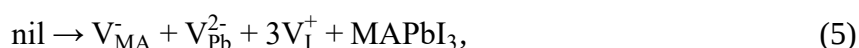
Детальный анализ каждого из указанных механизмов будет представлен в последующих разделах настоящего исследования [14]. Понимание этих фундаментальных процессов имеет принципиальное значение для разработки стабильных и воспроизводимых перовскитных солнечных элементов.

1.4 Многофакторная природа гистерезисных явлений в перовскитных солнечных элементах

1.4.1 Ионная миграция как ключевой фактор гистерезисных явлений

Экспериментальные исследования группы К. Эймса установили, что основной причиной гистерезиса вольт-амперных характеристик перовскитных солнечных элементов является миграция ионов Pb^{2+} , I^- и CH_3NH_3^+ в перовскитной структуре [15]. Данный процесс обусловлен наличием электрически активных дефектов и сравнительно низкими энергиями активации для соответствующих ионов (2,31 эВ для Pb^{2+} , 0,58 эВ для I^- и 0,84 эВ для CH_3NH_3^+). Особое значение имеет ионная проводимость, осуществляемая преимущественно через вакансии йода, концентрация которых существенно зависит от условий синтеза и параметров термической обработки материала.

Вакансии ионов создают низкоэнергетические донорные и акцепторные уровни в запрещенной зоне перовскита. Близкие по расположению в кристаллической решетке вакансии ионов противоположных знаков образуют дефект Шоттки, которое можно описать выражением:



где nil - идеальная решетка гибридного перовскита;

V_{MA}^- - вакансия иона CH_3NH_3^+ ;

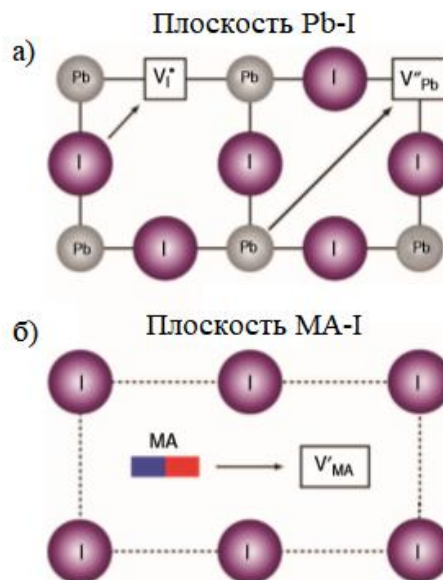
V_{Pb}^{2-} - вакансия иона Pb^{2+} ;

V_{I}^+ - вакансия иона I^- ;

MAPbI_3 - оставшая часть решетки перовскита.

Вакансии ионов создают в запрещенной зоне перовскита донорные и акцепторные уровни с низкой энергией активации. При этом парные вакансии разноименно заряженных ионов формируют дефекты Шоттки, описываемые соответствующими термодинамическими моделями. В работе [28] детально исследованы механизмы миграции вакансий: перемещение вакансий I^- вдоль ребер PbI_6 -октаэдров, диагональная миграция

ионов Pb^{2+} в направлении $\langle 110 \rangle$ элементарной ячейки, а также переход молекул CH_3NH_3^+ в соседние незанятые А-позиции кристаллической решетки. Все перечисленные механизмы проиллюстрированы на рисунке 9 [28].



а – траектории перемещения иодид-ионов (I^-) вдоль ребер октаэдров и катионов свинца (Pb^{2+}) по пространственным диагоналям кристаллической решётки (направление $\langle 110 \rangle$);

б – миграционный путь катионов метиламмония (CH_3NH_3^+) между соседними А-позициями кристаллической структуры

Рисунок 9 – Основные механизмы диффузии дефектов в гибридном перовскитном материале

Критическим фактором выступает дефектная структура транспортных слоев, определяющая их электрофизические свойства. Наличие нарушений кристаллического порядка в селективных слоях инициирует формирование пространственного заряда - положительного в n-транспортном и отрицательного в p-транспортном слоях. Образующееся при этом внутреннее электрическое поле выполняет двойственную функцию: с одной стороны, оно способствует эффективному разделению фотогенерированных носителей заряда, с другой - интенсифицирует диффузионные процессы наиболее подвижных иодид-ионов (I^-) [14].

Как показали исследования группы Дж. Азпироза [29], процесс ионной миграции приводит к их накоплению на границах перовскитного слоя, в то время как вакансии смещаются вглубь материала. Образующееся при этом обратное электрическое поле затрудняет эффективное разделение зарядов и является основной причиной наблюдаемого гистерезиса вольт-амперных характеристик. При этом степень проявления гистерезисного

эффекта находится в прямой зависимости от концентрации заряженных дефектов в приграничных областях перовскитного слоя.

1.4.2 Сегнетоэлектрическая природа галогенидного перовскита

Современные исследования подтверждают сегнетоэлектрическую природу материалов с перовскитной структурой, что имеет принципиальное значение для понимания физических процессов, происходящих в солнечных элементах в рабочих условиях. Особый интерес представляют фазовые превращения в перовскитном соединении $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, детально изученные научной группой Khuong Phuong Ong. Экспериментальные данные свидетельствуют о существовании трех характерных фазовых переходов в данном материале:

1. При температуре 170 К (-103°C) наблюдается переход от орторомбической структуры (пространственная группа Pnma) к тетрагональной (I4/mcm)
2. При 330 К (57°C) происходит преобразование в квазикубическую фазу (P4mm)
3. При 400 К (127°C) материал приобретает кубическую симметрию ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$)

В работе Онга [23] представлен детальный структурный анализ различных фазовых состояний $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, включая точные значения параметров элементарной ячейки для каждой модификации (таблица 1). Эти данные имеют важное значение для понимания взаимосвязи между кристаллической структурой и функциональными свойствами перовскитных материалов в различных температурных условиях эксплуатации солнечных элементов.

Таблица 1 – Кристаллические параметры метиламмонийсвинейдида ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) для различных фазовых состояний

Сингония	Класс	Диапазон температуры, К	Диапазон температуры, $^\circ\text{C}$	Параметры решетки
Ромбическая	Pnma	< 170	$< \text{минус } 103$	$a = 8,98 \text{ \AA}$ и $c = 12,30 \text{ \AA}$
Тетрагональная	I4/mcm	$170 - 330$	$\text{минус } 103 - 57$	$a = 8,98 \text{ \AA}$ и $c = 12,57 \text{ \AA}$
Квазикубическая	P4mm	$300 - 400$	$57 - 127$	$a = b = 6,38 \text{ \AA}$ и $c = 6,25 \text{ \AA}$
Кубическая	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	От 400 и выше	От 127 и выше	$a = b = c = 6,46 \text{ \AA}$

Таким образом, метиламмонийсвинейодид ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) в фотоактивном состоянии характеризуется следующими структурными особенностями:

- отсутствием центра симметрии
- принадлежностью к полярной пространственной группе
- проявлением сегнетоэлектрических свойств

На рисунке 10 представлена кристаллическая структура $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в фотоактивной фазе, демонстрирующая указанные особенности.

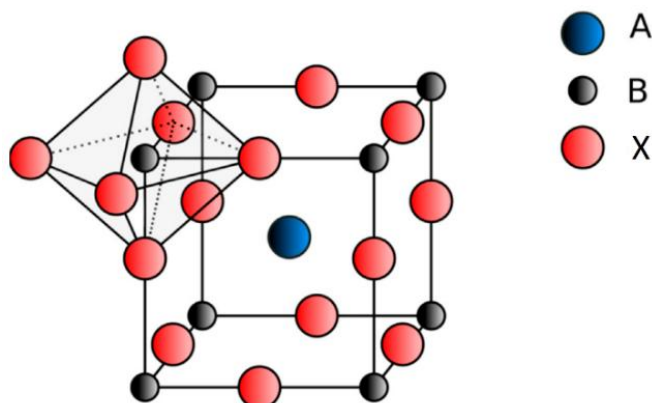


Рисунок 10 – Кристаллическая структура гибридного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в фотоактивной фазе

Современные научные работы выявили значительную роль сегнетоэлектрических доменов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в функционировании перовскитных солнечных элементов, особенно в процессах разделения фотогенерированных носителей. Как установлено в исследованиях Кхонг Фуонг Онга и его коллег, спонтанная поляризация в перовскитной структуре возникает без внешнего электрического воздействия благодаря нецентросимметричному расположению ионов в элементарной ячейке [23]. Данный эффект обусловлен смещением катионов свинца относительно центров иодидных октаэдров, что создает устойчивые дипольные моменты и способствует формированию доменной архитектуры.

Сегнетоэлектрические домены существенно модифицируют распределение внутренних электрических полей в активном слое. Работы научной группы Джарвиса Фроста продемонстрировали, что носители заряда преимущественно мигрируют к доменным границам, где происходит их эффективное пространственное разделение в областях с максимальным градиентом потенциала [34]. Такой механизм обеспечивает минимизацию рекомбинационных потерь при последующем транспорте зарядов к селективным контактам. Визуализация данного феномена представлена на рисунке 11.

Выявленные закономерности подчеркивают важность фундаментального изучения сегнетоэлектрического поведения перовскитов для совершенствования фотоэлектрических устройств. Глубокое понимание взаимосвязи между доменной структурой и динамикой носителей заряда создает новые перспективы для повышения эффективности преобразования солнечной энергии в перовскитных элементах.



Рисунок 11 – Транспорт носителей заряда вдоль доменных границ в сегнетоэлектрических материалах

Экспериментальные данные, полученные исследовательской группой Цзина Вэйя, свидетельствуют о ключевом влиянии сегнетоэлектрического отклика на гистерезисные явления в перовскитных фотоэлементах [45]. Наблюдения показали, что при циклическом изменении напряжения от точки холостого хода до нуля, поляризационный отклик материала демонстрирует выраженную релаксационную динамику. Особый интерес представляет сохранение остаточной поляризации при нулевом внешнем поле, которая исчезает только при приложении коэрцитивного поля определенной величины.

Физическую природу этого явления можно количественно описать через параметр δP , отражающий величину остаточной поляризации, создающей дополнительное внутреннее поле в фотоактивном слое. Как видно из энергетической диаграммы (рис. 11б), это поле вызывает заметное искривление зонной структуры материала. Вследствие такого модифицированного энергетического ландшафта при прямой развертке напряжения регистрируется уменьшение эффективной разности потенциалов, что в соответствии с базовыми принципами фотоэлектрического преобразования ведет к снижению напряжению холостого хода.

Обнаруженный механизм дает исчерпывающее объяснение асимметрии вольт-амперных кривых и подчеркивает критическую важность учета сегнетоэлектрического поведения при конструировании перовскитных устройств. Эти выводы имеют фундаментальное значение для разработки стратегий подавления гистерезисных эффектов

и совершенствования метрологических протоколов характеристики фотоэлектрических параметров [46].

Таким образом, при проведении прямой развертки напряжения наблюдается уменьшение эффективной разности потенциалов в перовскитном слое, что согласно фундаментальному соотношению фотоэлектрического преобразования:

$$E_{\Pi} = \frac{(U_{xx} - U)}{W}, \quad (1)$$

где E_{Π} - напряженность поля в слое перовскита, В/м;

U_{xx} – напряжение холостого хода, В;

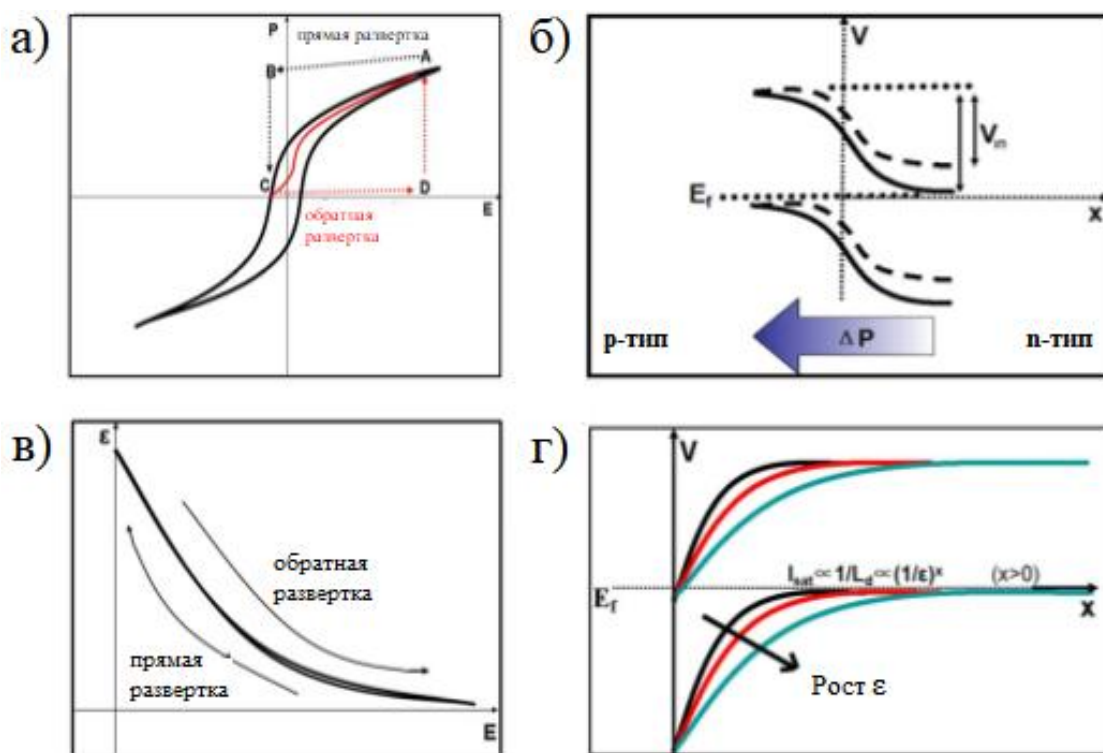
U – подаваемое напряжение, В;

W - ширина слоя перовскита, м.

Полученные результаты подчеркивают необходимость учета нелинейных диэлектрических свойств перовскитных материалов при проектировании фотоэлектрических устройств и интерпретации их рабочих характеристик.

При прямом сканировании (от точки холостого хода к нулевому напряжению) фиксируются минимальные значения диэлектрической проницаемости, что соответствует пониженным показателям U_{xx} . В противоположность этому, при обратном сканировании (от точки С к точке D) наблюдается максимальная величина диэлектрической проницаемости, что обуславливает более высокие электрофизические параметры устройства [37, 38]. Такая нелинейная зависимость диэлектрических характеристик от направления приложения поля объясняет существенный разброс значений эффективности преобразования энергии при различных режимах измерений.

Полученные результаты подчеркивают важность учета поляризационных эффектов при интерпретации экспериментальных данных и разработке методик точного измерения параметров перовскитных солнечных элементов. Установленная зависимость также указывает на необходимость комплексного подхода к оптимизации диэлектрических свойств перовскитного слоя для минимизации гистерезисных явлений.



- а – гистерезисная зависимость поляризации от напряженности электрического поля ($P(E)$): участок А-В-С соответствует прямой развертке вольт-амперной характеристики, С-Д-А – обратной развертке;
- б – модификация зонной диаграммы под действием остаточной поляризации (ΔP): исходное состояние р-п перехода (сплошная линия) и поляризованное состояние (пунктирная линия);
- в – нелинейная зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) от напряженности электрического поля (E);
- г – пространственное распределение заряда в перовскитном слое, демонстрирующее образование областей с различной плотностью заряда

Рисунок 12 – Проявление сегнетоэлектрических свойств в перовскитном слое

Проведенный анализ позволяет заключить, что сегнетоэлектрический характер перовскитного фотоактивного слоя является определяющим фактором в возникновении гистерезисных эффектов в вольт-амперных характеристиках. Экспериментальные данные, полученные исследовательской группой Хуиминя Чжана, свидетельствуют о выраженной зависимости степени проявления гистерезиса от параметров измерения: направления и скорости сканирования напряжения [39].

При проведении измерений в прямом направлении (от точки короткого замыкания к точке холостого хода) относительно низкая скорость миграции ионных дефектов предотвращает их значительную аккумуляцию на границах раздела. Это минимизирует

образование компенсирующего электрического поля и способствует получению более высоких значений выходных параметров устройства. Напротив, обратное сканирование напряжения создает благоприятные условия для накопления ионных зарядов на межфазных границах, что приводит к формированию противодействующего поля, ухудшающего эффективность разделения фотоиндуцированных носителей заряда.

Особый интерес представляет зависимость выраженности гистерезиса от скорости сканирования напряжения. Как показано в работе [39], при высоких скоростях измерения гистерезисный эффект проявляется слабее, поскольку ограниченное время эксперимента не позволяет ионным дефектам достичь равновесного распределения в объеме материала и на границах раздела. Этот факт подтверждает ионную природу наблюдаемых гистерезисных явлений в перовскитных солнечных элементах.

Полученные результаты имеют важное значение для разработки стандартизированных методов измерения характеристик перовскитных фотоэлектрических устройств. Понимание описанных механизмов позволяет оптимизировать протоколы характеристики для получения воспроизводимых результатов, а также разрабатывать новые подходы к минимизации гистерезисных эффектов в рабочих устройствах.

Особый научный интерес представляет исследование корреляции между толщиной перовскитного слоя и выраженностью гистерезисных эффектов. Систематические исследования, проведенные коллективом под руководством Хуиминь Чжана, выявили четкую зависимость плотности пространственного заряда на межфазных границах от геометрических параметров фотоактивного слоя [30, 39].

1.4.3 Роль ионной миграции в формировании интерфейсной емкости

Согласно исследованиям научной группы под руководством Осбела Альмора, накопление подвижных ионов в приконтактных областях приводит к образованию дополнительной емкости вблизи границ раздела и металлических электродов. В работе показано, что при низкочастотных воздействиях ионные частицы способны аккумулироваться вблизи интерфейсов либо мигрировать из соседних слоев в зависимости от направления приложенного электрического поля. Этот процесс индуцирует поляризацию электродов, которая может быть описана эквивалентной схемой с последовательно включенной емкостной компонентой.

Обнаруженный механизм позволяет объяснить природу дополнительных емкостных эффектов, наблюдаемых в перовскитных солнечных элементах при низкочастотных измерениях. Формирование интерфейсной емкости на границах раздела существенно

модифицирует электрофизические свойства устройства, в первую очередь влияя на его импедансные характеристики и динамику переноса зарядов. Это проявляется в появлении дополнительной емкостной составляющей в низкочастотном диапазоне, изменении фазового угла, а также в замедлении релаксационных процессов и модификации временных характеристик транспорта носителей.

Данное явление требует обязательного учета при анализе вольт-амперных характеристик и разработке физических моделей работы устройств. Необходимость включения нестационарных емкостных эффектов в теоретические модели обусловлена их существенным влиянием на точность интерпретации экспериментальных данных. Полученные результаты подчеркивают важность комплексного подхода при проектировании перовскитных фотоэлектрических устройств и разработке методов их диагностики, учитывающего все особенности переноса заряда в таких системах. При условии нулевого смещения данный пространственный заряд можно описать с помощью длины Дебая:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{q^2 n}}, \quad (2)$$

где L_D - диффузионная длина, м;

ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость;

ϵ_0 - диэлектрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

k_B - постоянная Больцмана, Дж/К;

T - температура, К;

q - заряд электрона, Кл;

n - плотность подвижных ионов, образующих межфазный пространственный заряд, м³.

Следовательно, емкость пространственного заряда рассчитывается, используя следующее выражение:

$$C_{ПЗ} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_D}, \quad (3)$$

где $C_{ПЗ}$ - емкость пространственного заряда, Ф.

Современные исследования свидетельствуют о комплексном характере механизмов, ответственных за возникновение гистерезиса вольт-амперных характеристик (ВАХ) в перовскитных солнечных элементах. Как показано в работе [31], такие процессы как дрейф

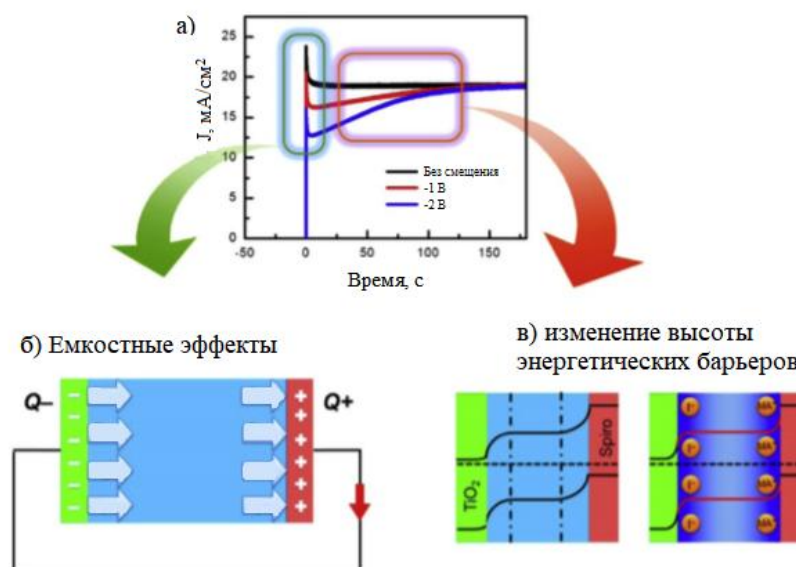
ионов под действием фотоэлектрического напряжения и формирование емкостных слоев на границах с селективными контактами указывают на существование нескольких конкурирующих механизмов, влияющих на гистерезисные явления.

Экспериментальные исследования группы Бо Чена позволили выделить два основных фактора, определяющих гистерезис ВАХ:

1. Емкостные эффекты, связанные с поляризацией электродов, которые генерируют нестационарный фототок, противоположно направленный основному току устройства
2. Ионная миграция, изменяющая высоту энергетических барьеров и создающая дополнительный фототок, сонаправленный с основным фототоком элемента

Важным аспектом является различие временных характеристик этих процессов: емкостные эффекты затухают в течение нескольких секунд, в то время как перераспределение ионов продолжается несколько минут [50]. Для определения доминирующего механизма был проведен сравнительный анализ токов короткого замыкания при различных направлениях сканирования напряжения. Полученные результаты, противоречащие первоначальным ожиданиям, показали более высокие значения тока при прямом сканировании, что свидетельствует о преобладающем влиянии емкостных эффектов на гистерезисные явления [49, 50].

Графическая интерпретация описанных механизмов представлена на рисунке 13. Полученные данные подчеркивают необходимость комплексного подхода при анализе гистерезисных явлений, учитывающего как емкостные эффекты, так и ионную миграцию в перовскитных материалах.



а – временная эволюция тока короткого замыкания ($J_{кз}$), отражающая динамические процессы в активном слое; б – формирование интерфейсной емкости вследствие поляризации контактных слоев; в – модификация энергетических барьеров под влиянием мигрирующих ионов

Рисунок 13 – Механизмы формирования гистерезиса вольт-амперных характеристик перовскитных солнечных элементов [51]

На рисунке 14 схематично изображены ключевые физико-химические процессы, протекающие в перовскитном солнечном элементе при рабочих условиях и обуславливающие возникновение гистерезисного эффекта в вольт-амперных характеристиках.

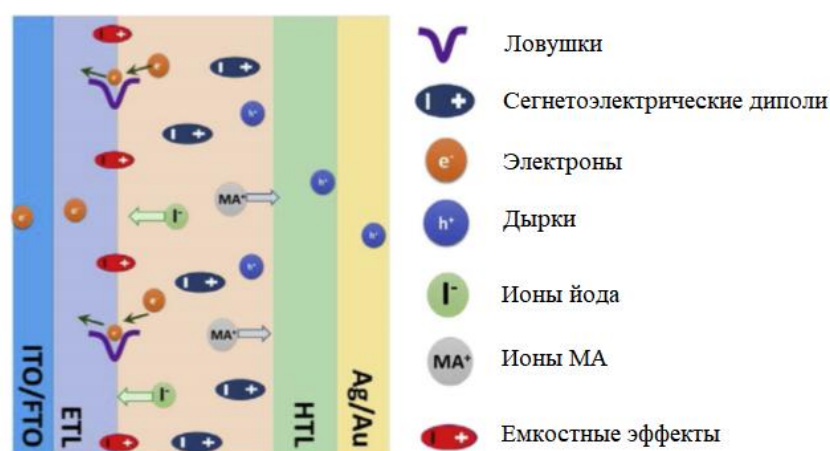


Рисунок 14 – Схематическое изображение процессов, вызывающих гистерезис ВАХ в планарных перовскитных фотоэлементах [51]

В представленной главе проведен анализ ключевых факторов, обуславливающих гистерезисные явления в вольт-амперных характеристиках перовскитных фотоэлементов. Были систематизированы и детально исследованы три основных механизма: (1) проявление сегнетоэлектрических свойств перовскитного слоя, (2) ионная миграция в фотоактивном материале, (3) возникновение интерфейсных емкостных эффектов. Полученные результаты демонстрируют существенное влияние указанных процессов на электрофизические характеристики устройств с мезоскопической архитектурой.

1.5 Перспективы применения в условиях искусственного освещения

Современный рынок фотоэлектрических преобразователей характеризуется преобладанием кремниевых технологий (около 90% доли), тогда как оставшаяся часть приходится на тонкопленочные решения. Однако обе технологии имеют существенные ограничения, связанные с высокой себестоимостью производства, технологическими сложностями и экологическими проблемами утилизации. В этом контексте особый интерес представляют фотоэлектрические системы третьего поколения, которые, несмотря на ограниченную стабильность при прямом солнечном излучении, демонстрируют значительный потенциал для работы в условиях искусственного освещения и интеграции в портативные устройства [53,54].

Важным аспектом разработки фотоэлектрических устройств для работы в помещениях является оптимизация их спектральной чувствительности. В отличие от солнечного излучения, искусственные источники света характеризуются более узким спектральным диапазоном (300-1000 нм) с преобладанием высокоэнергетических фотонов. Теоретические исследования показывают, что для таких условий оптимальная ширина запрещенной зоны составляет около 1,9 эВ [55], что существенно отличается от параметров традиционных солнечных элементов (1,35 эВ) [53]. Дополнительным преимуществом работы при искусственном освещении является отсутствие необходимости в УФ-защите, поскольку спектр внутренних источников света практически не содержит ультрафиолетовой составляющей.

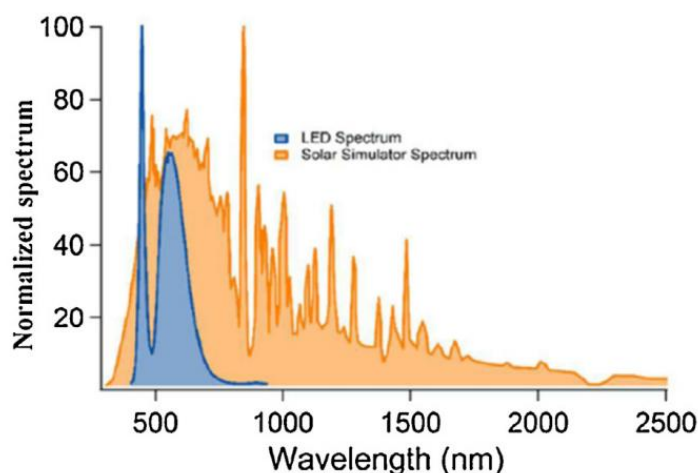


Рисунок 15 – Сравнительный анализ спектральных характеристик солнечного излучения (AM 1.5 G) и светодиодного источника (LED)

Современная фотоэнергетика переживает период активного развития технологий, ориентированных на эффективное преобразование энергии искусственного освещения. Этот научно-технический тренд обусловлен стремительным ростом рынка автономных устройств Интернета вещей и портативной электроники, требующих компактных и эффективных источников энергии. Исторически сложилось, что фотоэлектрические технологии прошли через несколько этапов эволюции, каждый из которых вносил существенный вклад в решение задачи эффективного преобразования света низкой интенсивности [54].

Первое поколение солнечных элементов, основанных на неорганических полупроводниках, в частности на кристаллическом кремнии, до сих пор сохраняет доминирующее положение на мировом рынке. Однако фундаментальные ограничения, связанные с шириной запрещенной зоны кремния (около 1,1 эВ), существенно снижают его эффективность при работе под искусственным освещением. Несмотря на впечатляющие 26 % КПД, достигнутые в стандартных условиях испытаний, под светом люминесцентных и светодиодных ламп эффективность кремниевых элементов редко превышает 10 %. Это побудило научное сообщество к поиску альтернативных материалов с более подходящими оптическими характеристиками.

В этом контексте особого внимания заслуживают полупроводниковые соединения III-V групп, в частности арсенид галлия (GaAs), демонстрирующий уникальное сочетание электрофизических свойств. Возможность точной настройки ширины запрещенной зоны от 1,42 до 1,67 эВ путем легирования алюминием делает этот материал особенно перспективным для работы в условиях помещений. Лабораторные образцы на основе GaAs уже демонстрируют КПД около 21 % при освещенности 580 люкс, что существенно

превышает показатели кремниевых аналогов. Однако высокая стоимость производства ограничивает их применение в массовых устройствах [55].

Сенсибилизированные красителем солнечные элементы (СЯГ), представляющие второе поколение фотоэлектрических технологий, открыли новые горизонты в преобразовании света низкой интенсивности. Эти устройства, впервые представленные в начале 1990-х годов, продемонстрировали принципиально новый подход к созданию фотоактивных материалов. Современные СЯГ достигают рекордных 32% КПД при 1000 люкс, что делает их одними из самых эффективных преобразователей для работы в помещениях. Особый интерес представляют разработки новых поколений органических красителей, в том числе не содержащих редких и дорогостоящих металлов, которые сохраняют высокую эффективность при значительном снижении себестоимости [56].

Настоящий прорыв в области фотоэлектрики связан с появлением перовскитных солнечных элементов, относящихся к третьему поколению фотоэлектрических технологий. Уникальные свойства галогенидных перовскитов - исключительно высокая подвижность носителей заряда, достигающая $10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и более, возможность точной настройки ширины запрещенной зоны в диапазоне от 1,2 до 2,8 эВ, а также необычайно большая диффузионная длина носителей, превышающая 1 микрон, - позволили достичь беспрецедентных показателей эффективности. Современные лабораторные образцы демонстрируют КПД до 35,2 % при 1000 люкс, что существенно превышает показатели любых других фотоэлектрических технологий в аналогичных условиях [57].

Особое значение имеет архитектура перовскитных солнечных элементов. Сравнительные исследования показали, что инвертированные p-i-n структуры обладают рядом существенных преимуществ, включая минимальный гистерезис вольт-амперных характеристик и высокую стабильность параметров. Ключевым элементом таких структур являются транспортные слои, среди которых особого внимания заслуживает оксид никеля (NiO). Этот материал сочетает оптимальное положение энергетических уровней, высокую прозрачность в видимой области спектра и хорошую подвижность дырок, что делает его идеальным кандидатом для создания эффективных и стабильных устройств. Однако для широкого внедрения этой технологии требуется решение ряда технологических задач, связанных с низкотемпературным синтезом качественных пленок NiO [58].

Несмотря на впечатляющие успехи, перед исследовательским сообществом стоит ряд серьезных вызовов. Проблема долговременной стабильности перовскитных и органических материалов остается одной из наиболее актуальных. Для коммерческого успеха необходимо обеспечить сохранение не менее 80% начальной эффективности в течение 10 и более лет эксплуатации. Не менее важной задачей является разработка экономически эффективных

методов производства, позволяющих снизить себестоимость устройств до уровня, конкурентоспособного с традиционными источниками питания. Особое значение имеет создание стандартизированных методов тестирования, учитывающих специфику работы при искусственном освещении, что позволит объективно сравнивать эффективность различных технологий [58].

Перспективы развития фотоэлектрических технологий для работы в условиях помещений выглядят чрезвычайно многообещающе. Современные исследования демонстрируют возможность создания компактных, гибких и эффективных источников энергии, способных обеспечить автономную работу широкого спектра электронных устройств. Дальнейший прогресс в этой области требует комплексного подхода, сочетающего фундаментальные исследования свойств новых материалов с разработкой инновационных технологических процессов. Особое внимание следует уделить вопросам экологической безопасности и разработке методов утилизации отработавших устройств, что станет важным фактором их устойчивого внедрения в повседневную практику.

Глава II. Методология изготовления и испытания устройств

2.1 Методология оценки эксплуатационных характеристик солнечных элементов при искусственном свете

Для характеристики ПСЭ при типичном искусственном освещении в помещении обычно используются распространенный источник света, а именно светодиодная лампа. Облучение от искусственных источников света обычно выражается в фотометрических единицах (люкс, освещенность), а не в радиометрических единицах (Вт/м^2 , излучение), представляющих меру интенсивности света, воспринимаемого человеческим глазом.

Экспериментальная методика исследования фотоэлектрических характеристик включала использование светодиодного источника с регулируемой цветовой температурой (1700-6500 К). Для сравнительного анализа различных дырочно-транспортных слоев (ДТС) и оптимизации перовскитного слоя были выбраны шесть характерных температурных режимов: 1700 К, 2700 К, 3500 К, 4500 К, 5600 К и 6500 К. Спектральные характеристики каждого режима фиксировались волоконно-оптическим спектрометром, при этом погрешность измерений, определяемая специализированным программным обеспечением, не превышала $\pm 5\%$. На рисунке 16 приведены нормированные спектры излучения для всех исследуемых режимов работы светодиодного источника.

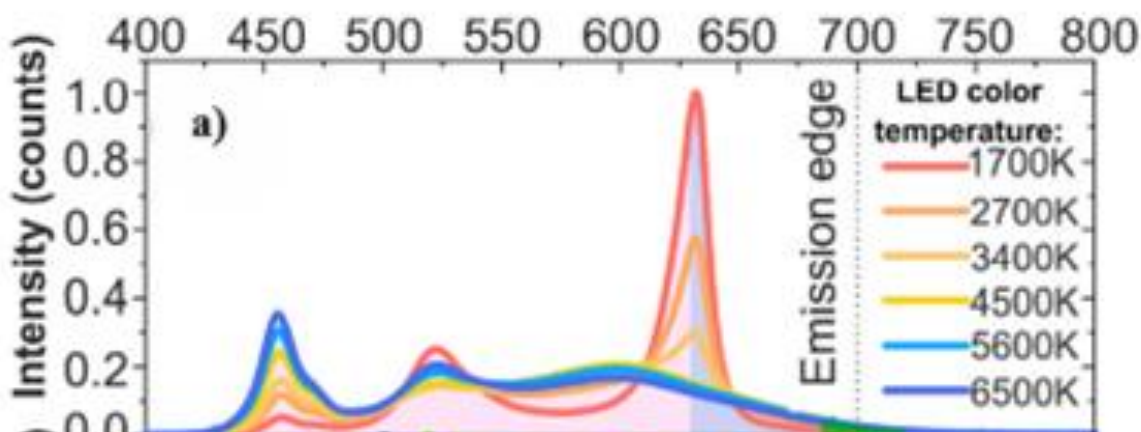


Рисунок 16 – Нормированные спектральные распределения мощности излучения светодиодных источников при различных цветовых температурах (1700-6500 К)

Экспериментальная установка для регистрации вольт-амперных характеристик включала светонепроницаемый бокс с матово-черным внутренним покрытием и верхним креплением для светодиодного источника (рисунок 17). Интенсивность падающего

излучения регулировалась продольным перемещением измерительной платформы с образцами относительно неподвижного источника, что позволяло точно устанавливать требуемый уровень освещенности. Калибровка светового потока выполнялась прецизионным люксметром. Для исключения влияния внешней засветки в ходе измерений рабочая камера герметично закрывалась светозащитной шторкой [187].

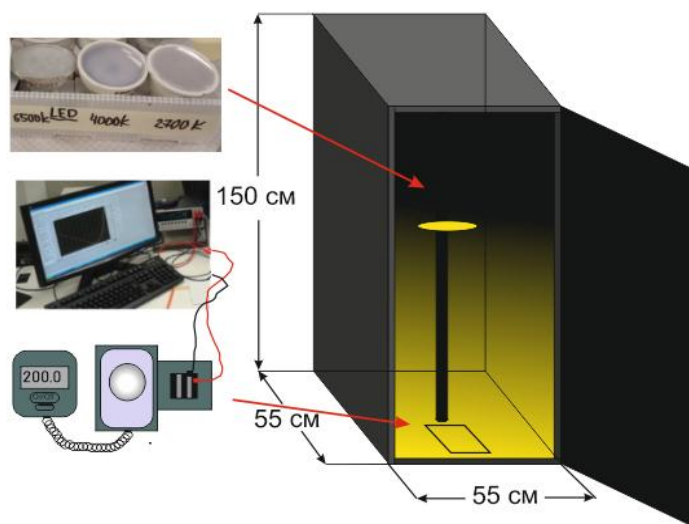


Рисунок 17 – Экспериментальная установка для регистрации вольт-амперных характеристик при пониженной освещенности

Экспериментальная система использовала светодиодные (LED) источники освещения, которые характеризуются значительно меньшей интенсивностью излучения по сравнению с солнечными симуляторами и узким спектральным диапазоном с минимальной ИК-компонентой. Это позволяет минимизировать тепловое воздействие на фотоэлектрические устройства в процессе измерений, что подтверждается стабильностью температуры образцов в диапазоне 21-22°C. Исследования проводились при различных уровнях освещенности (100-1000 люкс), соответствующих типичным условиям помещений: от слабоосвещенных коридоров (100 люкс) до специализированных рабочих пространств (500-1000 люкс). Для сравнения, стандартное солнечное излучение (1000 Вт/м², AM 1.5G) эквивалентно примерно 110 000 люкс [59].

Точность измерений обеспечивалась высококлассным оборудованием: электрические измерения проводились системой Keithley с погрешностью менее 1%, а общая погрешность измерения оптической мощности не превышала $\pm 10\%$ (включая $\pm 5\%$ точности люксметра и $\pm 5\%$ погрешности преобразования световой энергии). Особое внимание уделялось равномерности освещения, которая для малогабаритных устройств была пренебрежимо мала, а для крупных модулей DSC HSE варьировалась от 1% до 6% в зависимости от уровня

освещенности. Важным аспектом методики являлось поддержание стабильной температуры 25°C с помощью системы воздушного охлаждения, что исключало влияние температурных флуктуаций на результаты измерений вольт-амперных характеристик.

2.2 Расчет энергетической эффективности фотоэлектрических преобразователей при искусственном освещении

Энергетическая эффективность фотоэлемента количественно выражается через отношение его выходной электрической мощности к поглощённой световой энергии:

$$\text{КПД} = \frac{P_{\text{вых}}}{P_{\text{пад}}} . \quad (4)$$

Определение мощности падающего излучения требует применения точных методик измерений. В настоящем исследовании величина световой мощности определяется расчетным способом на основе интегрирования спектральных характеристик источника.

Световой поток падающего света можно вычислить по формуле:

$$\Phi = 683 \int v(\lambda)e(\lambda)d\lambda, \quad (5)$$

где $v(\lambda)$ - стандартная функция яркости;

$e(\lambda)$ - нормированный спектр излучения лампы, Вт/(см²·нм)

Для расчета КПД при 1000 люкс световой поток будет равен 0,1 лм. Таким образом абсолютное значение мощности в высшей точке спектра излучения лампы будет равно:

$$\frac{0,1}{683 \int v(\lambda)e(\lambda)d\lambda} . \quad (6)$$

При суммировании значений всего нормированного спектра и умножения этой суммы на получившиеся значение абсолютной падающей мощности в высшей точке спектра получим падающую плотность мощности.

Значения падающей плотности мощности для спектров с различной цветовой температурой представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Плотность мощности падающего излучения искусственных источников с различными спектральными характеристиками и цветовыми температурами

Плотность падающей мощности, мкВт/см ²	Цветовая температура, К		
	2700	4000	6500
	289,7	282,6	280,1

2.3 Комплексный анализ фотоэлектрических преобразователей с использованием двухдиодной физической модели

Уравнение кривой ВАХ диода, включающей в себя последовательное (R_s) и шунтирующее (R_{sh}) сопротивление, имеет следующее вид:

$$J = J_0 \cdot \left(\exp \left(\frac{q(V - J \cdot R_s)}{m \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right) + \frac{V - J \cdot R_s}{R_{sh}}. \quad (7)$$

Хотя классическая теория рп-перехода успешно описывает многие полупроводниковые структуры, ее применение к р-і-п устройствам часто приводит к расхождениям с экспериментальными данными. Это связано с наличием двойного потенциального барьера в такой конфигурации. Для преодоления этого ограничения в работе использована двухдиодная модель, схематическое представление которой показано на рисунке 18 [45].

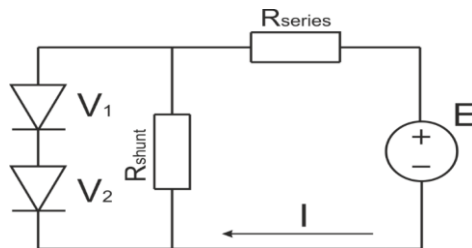


Рисунок 18 – Схема двухдиодной модели

Диоды 1 и 2 в этой схеме являются идеальными диодами, вольтамперные характеристики которых описываются выражениями:

$$J_1 = J_{01} \cdot \left(\exp \exp \left(\frac{qV_1}{m_1 \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right), \quad (8)$$

$$J_2 = J_{02} \cdot \left(\exp \exp \left(\frac{qV_2}{m_2 \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right). \quad (9)$$

Два диода соединены последовательно, поэтому токи равны друг другу:

$$J_d = J_{01} \cdot \left(\exp\left(\frac{qV_1}{m_1 \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right) = J_{02} \cdot \left(\exp\left(\frac{qV_2}{m_2 \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right). \quad (10)$$

Расчет вольт-амперных характеристик по двухдиодной модели требует решения системы уравнений, основанных на законах Кирхгофа, для заданного напряжения V . В качестве неизвестных выступают токи через диоды J_{d1} и J_{d2} , напряжения на диодах V_1 и V_2 , ток шунтирующего сопротивления J_{sh} , а также общий ток системы J . Хотя система уравнений (9)-(12) полностью описывает электрическое поведение модели, для ее практического применения необходимо предварительно определить шесть ключевых параметров: токи насыщения диодов J_{01} и J_{02} , коэффициенты неидеальности p-n переходов n_1 и n_2 , последовательное сопротивление R_s и шунтирующее сопротивление R_{sh} . Точность модели существенно зависит от корректности определения этих параметров, которые должны быть оценены на основе экспериментальных данных или теоретических расчетов.

$$V_1 + V_2 = V - J \cdot R_s, \quad (11)$$

$$J_{R_{sh}} = \frac{V - J \cdot R_s}{R_{sh}}, \quad (12)$$

$$J = J_d + J_{R_{sh}}. \quad (13)$$

Оптимизация параметров модели проводилась путем минимизации суммы квадратов невязок между экспериментальными и расчетными значениями тока:

$$\sum_{i=1}^m (J_{ex_i} - J_{teor_i})^2, \quad (14)$$

где m - количество экспериментальных точек.

Численная реализация алгоритма, разработанного в Borland Delphi 7, использует метод координатного спуска для точного определения характеристик двухдиодной структуры.

2.4 Аппаратно-измерительный комплекс исследования

Процесс изготовления пикселированных подложек выполнялся на специализированном лазерном режущем оборудовании, который представлен на рисунке 19.

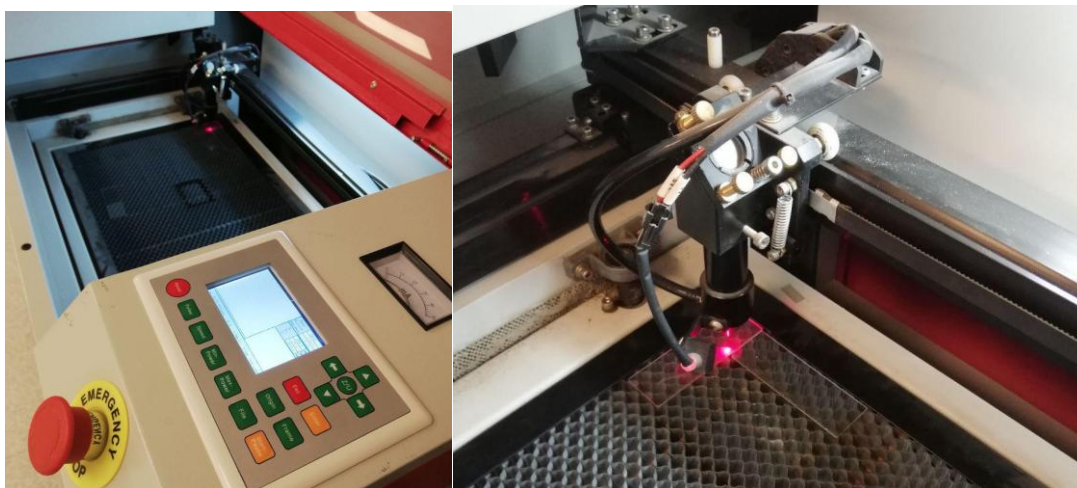
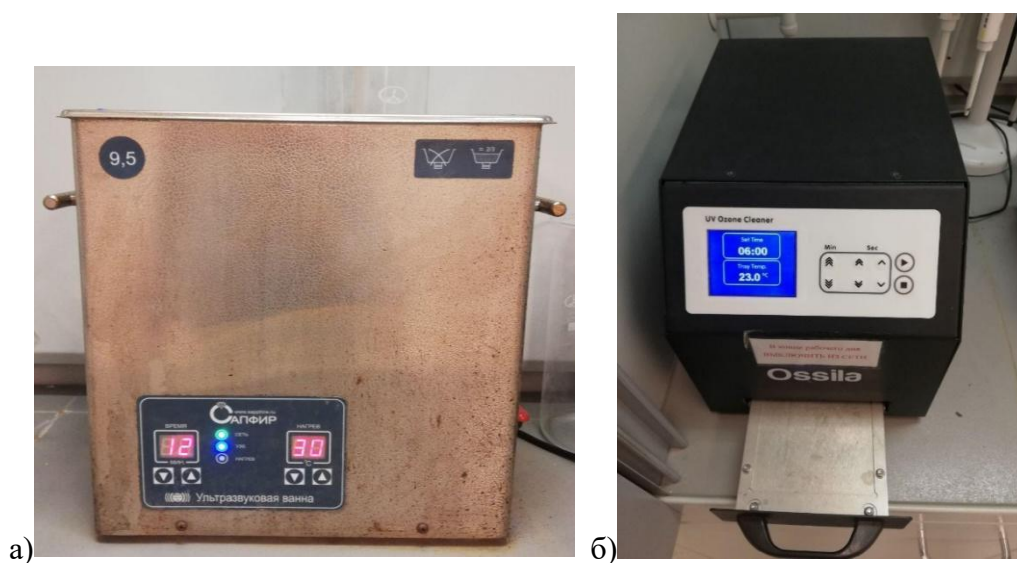


Рисунок 19 – Установка лазерной резки

Очистка поверхности осуществлялась в ультразвуковой ванне (40 кГц) марки "Сапфир", представленный на рисунке 20а, обеспечивающей эффективное удаление органических загрязнений. Дополнительная обработка проводилась в УФ-озоновом очистителе производства Ossila (рисунок 20б), работающем на длинах волн 185 и 254 нм, что гарантировало оптимальное смачивание поверхности.



а – Ультразвуковая ванна; б – УФ-озоновый очиститель

Рисунок 20 – Оборудование для подготовки поверхности подложек к нанесению ДТС

Нанесение неорганических слоев выполнялось в низковлажном вытяжном шкафу с использованием центрифуги Ossila, представленный на рисунке 21. Установка обеспечивает:

- плавное регулирование скорости вращения (120 – 6000) об/мин
- программируемые режимы обработки
- равномерное распределение растворов
- безопасность операций благодаря защитному кожуху

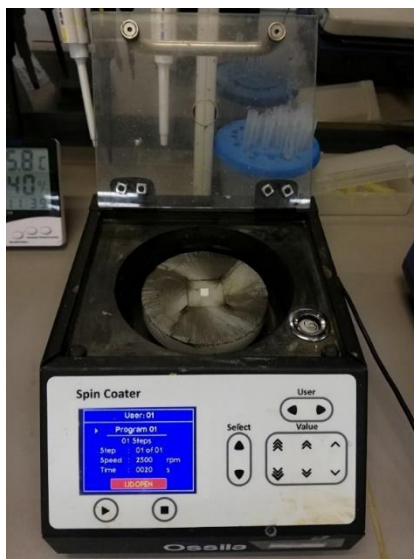


Рисунок 21 – Установка центрифугирования производства фирмы Ossila

Технологические операции кристаллизации и формирования функциональных слоев выполнялись в специализированном перчаточном боксе марки СПЕКС отечественного производства (рисунок 22). Данная система обеспечивает создание и поддержание строго контролируемой инертной атмосферы с преобладающим содержанием аргона. Ключевой особенностью установки является возможность поддержания экстремально низких уровней влажности (менее 1 части на миллион) и содержания кислорода (ниже 0,1 части на миллион), что является принципиально важным условием для получения воспроизводимых перовскитных структур с заданными свойствами. Конструкция оборудования включает специальную шлюзовую камеру, предназначенную для безопасной передачи образцов, что позволяет полностью исключить их контакт с окружающей атмосферой на протяжении всего технологического цикла - от начальных стадий кристаллизации до финального осаждения функциональных слоев.



Рисунок 22 – Перчаточный бокс с инертной сухой средой

Для формирования металлических электродных структур и органических функциональных слоев применялась специализированная установка терморезистивного напыления EPOS-PVO-LTE-BOX (рисунок 23). Данная система обеспечивает прецизионное осаждение тонкопленочных покрытий с возможностью оперативного контроля параметров процесса в реальном времени.

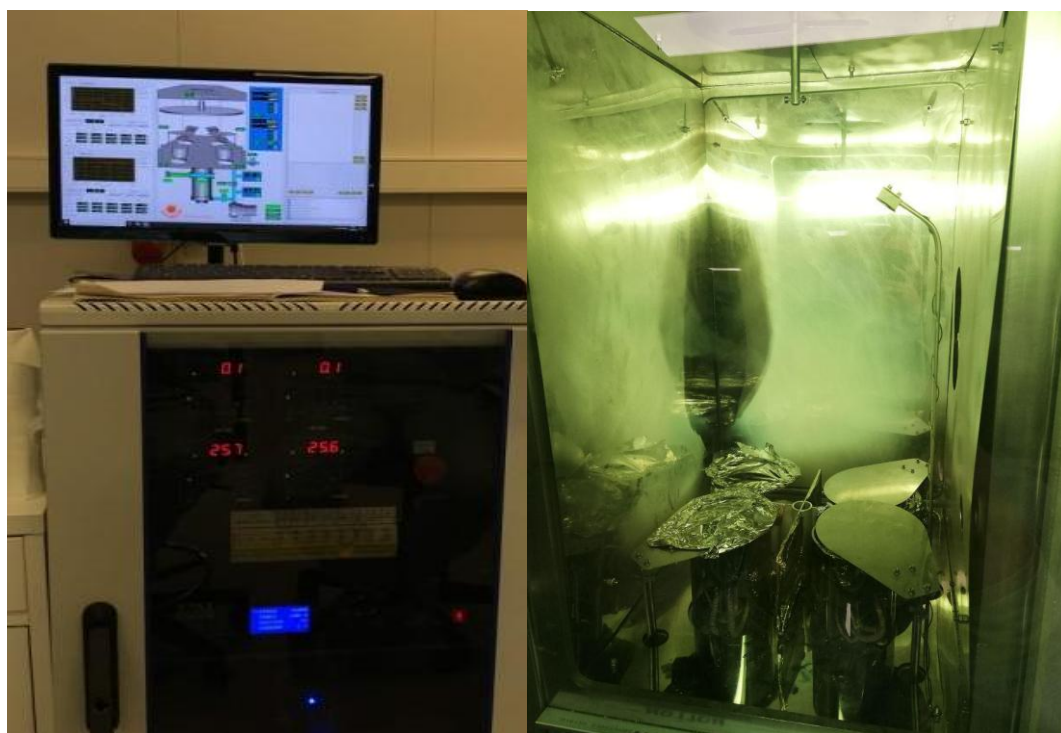


Рисунок 23 – Установка термо-резистивного напыления EPOS-PVO-LTE-BOX

Спектральные характеристики исследуемых образцов регистрировались с

использованием современного спектрофотометрического комплекса Probe (рисунок 24). Данное оборудование позволило получить полный набор оптических характеристик, включая спектры поглощения и пропускания. Дополнительно с помощью встроенного фоторегистрирующего модуля этого же прибора были зафиксированы спектральные профили излучения светодиодных источников, использованных в экспериментальной части работы.



Рисунок 24 – Спектрофотометр Probe

Регистрация спектров фотолюминесценции проводилась на высокочувствительном спектрофлуориметрическом комплексе Cary Eclipse (Agilent Technologies), представленном на рисунке 25. Данный прибор обеспечивает прецизионные измерения в широком спектральном диапазоне с высоким разрешением, что позволяет получать достоверные данные о люминесцентных свойствах исследуемых материалов.

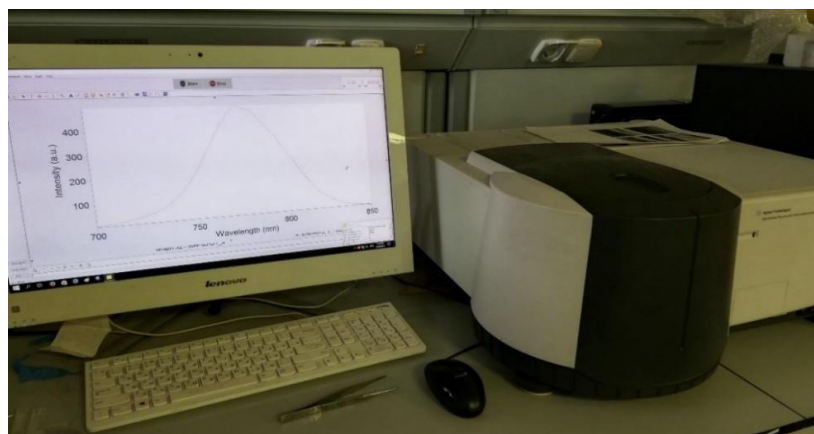


Рисунок 25 – Спектрофлуориметр Cary Eclipse

Спектрофлуориметрические исследования проводились на системе Cary Eclipse, оснащенной импульсной ксеноновой лампой с широким рабочим диапазоном (200 –

900) нм. Прибор обеспечивает высокоскоростное сканирование до 24000 нм/мин и отличается уникальной оптической схемой с перпендикулярным расположением детектора, что минимизирует влияние рассеянного излучения. Конфигурация прибора включает два прецизионных монохроматора, позволяющих проводить измерения как в режиме фиксированной длины волны возбуждения с регистрацией полного спектра люминесценции, так и в режиме фиксированной длины волны детектирования при сканировании возбуждающего излучения, что обеспечивает получение комплексных данных о люминесцентных свойствах материалов.

Электрофизические измерения выполнялись с использованием прецизионного измерительного комплекса Keithley 2401 (рисунок 26), который характеризуется высокой точностью регистрации электрических параметров и возможностью проведения комплексных исследований фотоэлектрических характеристик в различных условиях. Данная система обеспечивает широкий диапазон измерений, стабильность параметров в продолжительных экспериментах и удобное управление через программный интерфейс, что позволяет получать достоверные и воспроизводимые результаты при изучении электрооптических свойств новых материалов.

Совместное применение спектрофлуориметрического и электрофизического оборудования создает комплексную экспериментальную базу для всестороннего исследования фотоактивных материалов, обеспечивая корреляцию между их оптическими и электрическими характеристиками.



Рисунок 26 – Мультиметр Keithley 2401

Экспериментальные измерения выполнялись с применением высокоточного измерительного комплекса, обеспечивающего прецизионное определение электрических

параметров. Источник-измеритель напряжения с рабочим диапазоном (0 - 20) В демонстрировал погрешность не более 0,02 % при измерениях и 0,012 % в режиме генерации сигнала, обеспечивая разрешающую способность на уровне 1 мкВ и 5 мкВ для соответствующих режимов работы. Аналогичный прибор для работы с током в диапазоне до 1 А характеризовался погрешностью 0,035 % при измерениях и 0,027 % в режиме генерации, с предельным разрешением 10 пА и 50 пА. Измерения сопротивления проводились с максимальным значением 200 МОм при гарантированной погрешности не выше 0,06%.

Контроль световых параметров осуществлялся профессиональным люксметром Extech LT45 (рисунок 27), обеспечивающим высокоточные измерения интенсивности излучения в широком спектральном диапазоне, включая различные цветовые температуры светодиодных источников. Прибор поддерживает отображение результатов в различных единицах измерения (люксы, канделы) и обладает высокой скоростью обновления данных (2,5 измерения в секунду), что позволяет фиксировать динамические изменения освещенности в реальном времени. Применение данного метрологического комплекса гарантировало получение достоверных и воспроизводимых экспериментальных результатов с требуемой точностью.



Рисунок 27 – Люксметр Extech LT 45

Спектральная чувствительность люксметра представлена на рисунке 28.

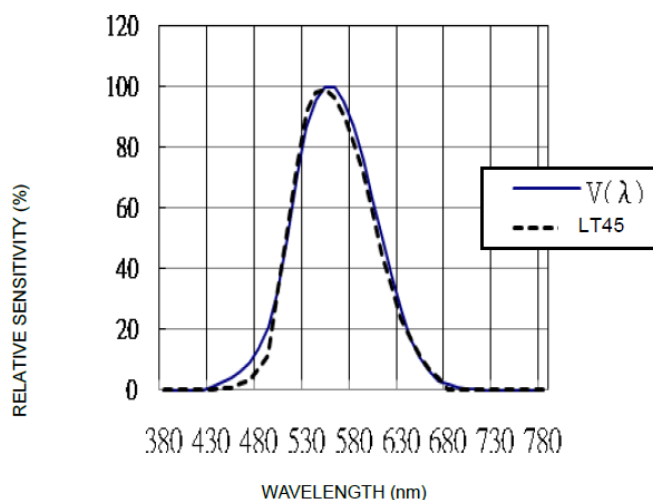


Рисунок 28 – Чувствительность люксметра Extech LT 45

В ходе экспериментальных исследований для определения фотоэлектрических характеристик перовскитных солнечных элементов использовался солнечный симулятор Sun 3000 производства ABET Technologies (рисунок 29). Данное оборудование обеспечивает моделирование стандартных условий испытаний AM 1.5G (1000 Вт/м², 25°C) с высокой степенью точности, что позволяет получать воспроизводимые вольтамперные характеристики исследуемых образцов.

Ключевые особенности применяемого солнечного симулятора включают:

- высокую стабильность светового потока (<1% нестабильности)
- спектральное соответствие стандарту AM 1.5G (класс AAA)
- равномерность освещения (> 95 % на площади 2×2 см)
- возможность регулировки интенсивности излучения в широком диапазоне.

Использование данного оборудования позволило проводить стандартизированные измерения фотоэлектрических параметров ($J_{кз}$, $V_{хх}$, ФФ, КПД) с высокой точностью и воспроизводимостью результатов, что особенно важно для сравнительного анализа характеристик различных конфигураций перовскитных солнечных элементов.



Рисунок 29 – Солнечный симулятор ABET Technologies Sun 3000

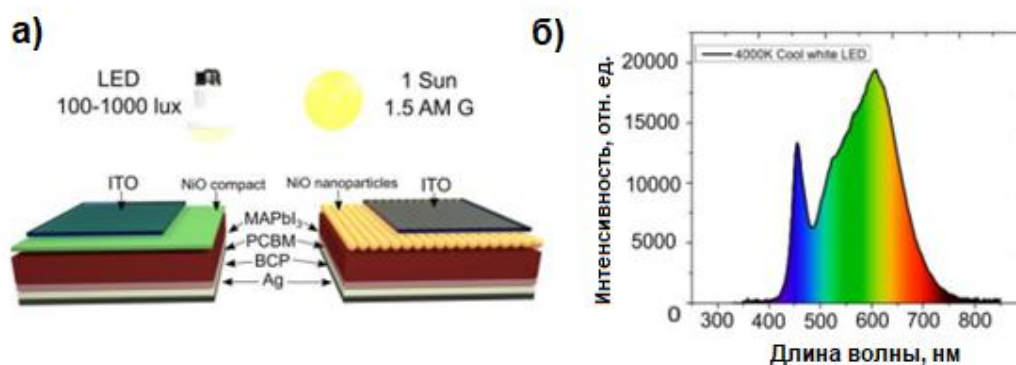
Глава III. Корреляция параметров дырочно-транспортного слоя с характеристиками перовскитных солнечных элементов

3.1 Структурно-морфологический анализ ДТС-материалов и их электрофизические свойства

В рамках настоящего исследования для изучения влияния характеристик дырочно-транспортного слоя (ДТС) на функционирование перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) в условиях пониженной освещенности были разработаны p-i-n структуры следующей архитектуры: ITO (анод) /NiO (ДТС) / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (фотоактивный слой) /PCBM/BCP (электрон-транспортный слой) /Ag(катод). В качестве объектов сравнительного анализа выступили два типа дырочно-транспортных слоев на основе оксида никеля (II):

- сплошные слои (c-NiO), синтезированные методом термического разложения прекурсора с последующей кристаллизацией;
- нанопористые слои (np-NiO), сформированные из водной дисперсии наночастиц NiO.

Схематическое изображение исследуемых устройств с различными типами ДТС представлено на рисунке 1а. Источником излучения в экспериментах служили светодиодные лампы (LED), спектральные характеристики которых детально проанализированы и приведены на рисунке 30. Особое внимание было уделено соответствию спектрального диапазона LED-излучения с поглотательными свойствами фотоактивного слоя $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, что позволило достоверно оценить влияние морфологии ДТС на фотоэлектрические параметры в условиях, приближенных к реальным условиям эксплуатации при низких уровнях освещенности.



а – схематическое изображение разработанных архитектур перовскитных фотоэлементов;
 б – Нормированный спектр излучения светодиодного источника (цветовая температура 4000 K), использованного в экспериментах

Рисунок 30 – Конструктивные особенности разработанных перовскитных солнечных элементов и спектральные характеристики искусственного освещения

В процессе фотоэлектрического преобразования в р-і-п структуре перовскитных солнечных элементов падающее излучение последовательно проходит через прозрачный проводящий электрод (ITO) и дырочно-транспортный слой NiO перед поглощением в перовскитном слое. Экспериментально установлено, что оба типа исследуемых слоев NiO толщиной менее 50 нм - как полученные методом термического разложения прекурсора, так и сформированные из нанодисперсии - проявляют паразитное поглощение и отражение в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, что негативно влияет на внешнюю квантовую эффективность устройств [54].

Ключевое значение для эффективного сбора зарядов имеют поверхностные свойства на границе раздела транспортного и фотоактивного слоев. Сравнительный анализ показал, что оба метода синтеза NiO (из раствора и из нанодисперсии) приводят к образованию структурных дефектов, включая вакансии [54] и примесные состояния [54], существенно влияющие на транспортные характеристики. Особый интерес представляет выявленная зависимость между морфологическими параметрами пленок NiO (смачиваемостью [54], наличием функциональных групп [54]) и процессами кристаллизации перовскитного слоя.

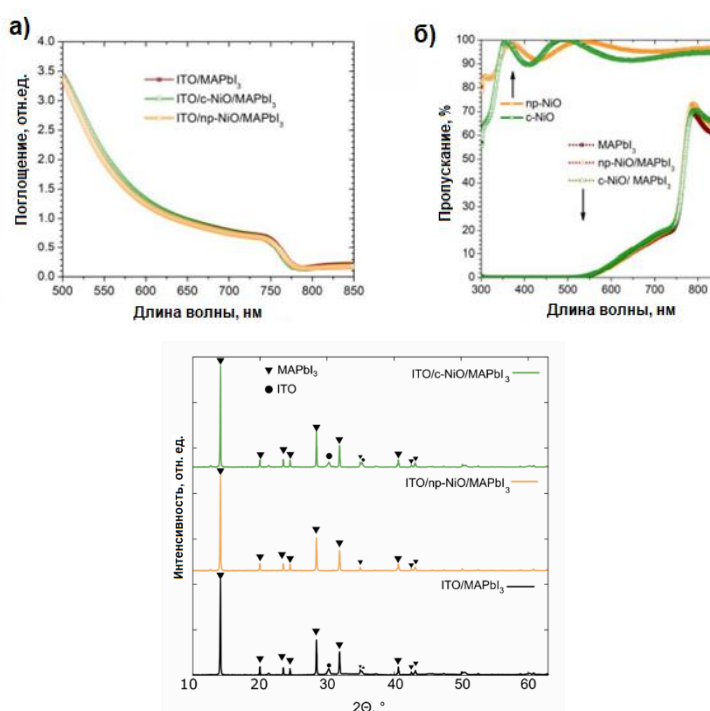
Для детального понимания механизмов работы ПСЭ в условиях низкой освещенности был проведен комплексный анализ:

- сравнительная характеристика морфологии поверхности пр-NiO и с-NiO;
- исследование влияния свойств ДТС на кристалличность перовскитного слоя;
- корреляционный анализ структурных параметров с фотоэлектрическими характеристиками.

Методика исследования включала:

- нанесение исследуемых слоев NiO на ITO-подложки;
- оптическую характеризацию (спектры поглощения и пропускания);
- анализ морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии;
- рентгеноструктурные исследования.

Полученные экспериментальные данные, представленные на рисунках (31 – 32), позволили установить существенные различия в оптических и структурных свойствах изучаемых транспортных слоев, что имеет принципиальное значение для понимания их влияния на характеристики перовскитных солнечных элементов в условиях низкоинтенсивного освещения.



а – спектры поглощения структур ITO/ДТС/перовскит для трех различных материалов ДТС;

б – спектры пропускания пленок ДТС и композита ДТС/перовскит;

в – рентгенограммы, полученные с использованием Cu Kα-излучения

Рисунок 31 – Оптические и структурные характеристики исследуемых слоев ДТС и перовскита

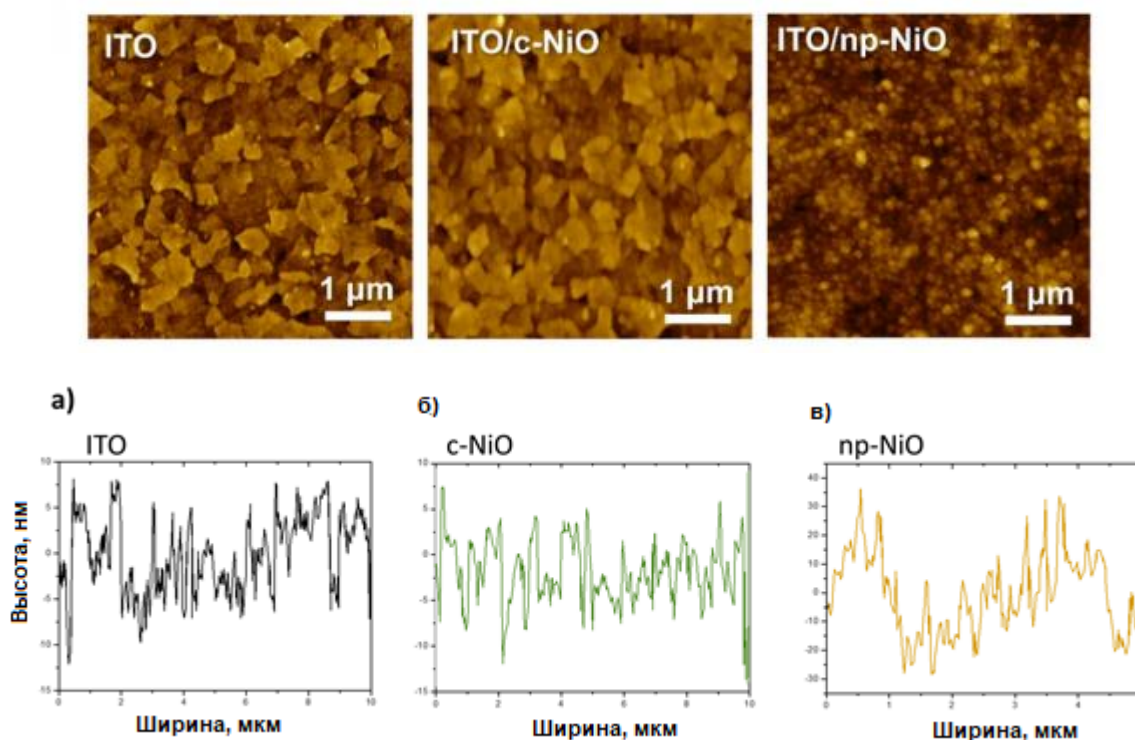
Сравнительное исследование спектров поглощения для трех типов образцов (ITO/MAPbI₃, ITO/np-NiO/MAPbI₃ и ITO/c-NiO/MAPbI₃) показало их полное совпадение с идентичным краем поглощения на длине волны 780 нм (рисунок 32). Эти данные свидетельствуют о том, что процесс кристаллизации перовскитного слоя не зависит от типа используемого дырочно-транспортного материала. Полученные результаты

подтверждаются рентгеноструктурным анализом (рисунок 32в), демонстрирующим сходство дифракционных картин для перовскитных пленок, выращенных на различных подложках.

Ключевые выводы исследования:

- Спектральные характеристики перовскитного слоя сохраняются независимо от типа подложки
- Процесс кристаллизации MAPbI_3 не зависит от природы ДТС
- Морфология транспортного слоя не влияет на оптические свойства перовскита

Наблюдаемая независимость процессов нуклеации и роста перовскитных кристаллов от типа подложки открывает новые возможности для оптимизации архитектуры солнечных элементов, позволяя выбирать транспортные слои исходя из их электрофизических характеристик, не опасаясь негативного влияния на формирование фотоактивного слоя.

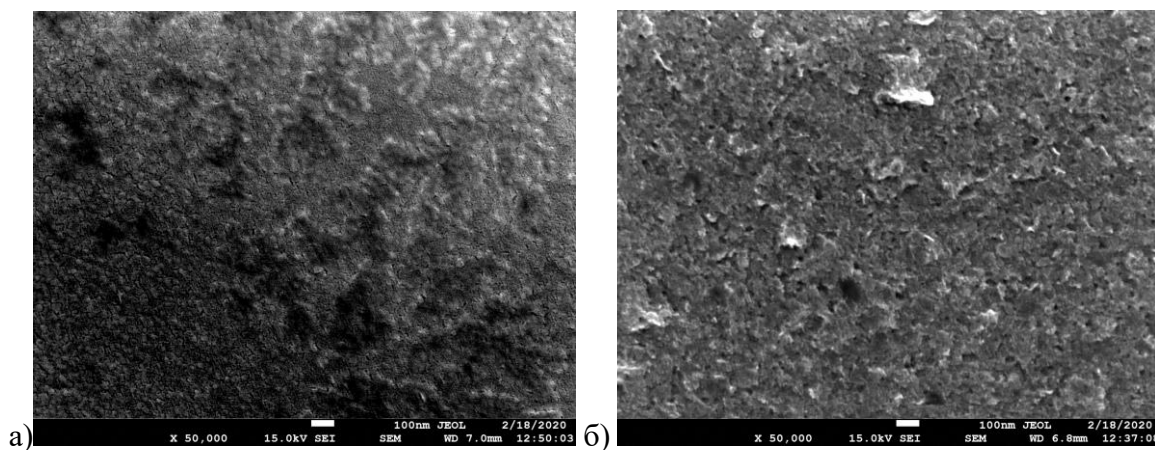


а – микрорельеф очищенной ITO-поверхности; б – топография сплошного слоя оксида никеля (с-NiO); в – морфология нанопористого оксида никеля (np-NiO)

Рисунок 32 – Результаты атомно-силовой микроскопии поверхности транспортных слоев

Сравнительный анализ морфологии транспортных слоев методом атомно-силовой микроскопии выявил существенные различия между нанопористыми (np-NiO) и компактными (с-NiO) структурами. Нанопористые слои демонстрируют значительно более

выраженную шероховатость поверхности с амплитудой неровностей до 40 нм, полностью скрывая зернистую структуру подложки ИТО, что указывает на формирование сплошного равномерного покрытия (рисунок 32а-в). В отличие от этого, компактные слои с-NiO характеризуются относительно гладкой поверхностью со средней шероховатостью около 15 нм, что подтверждается дополнительными исследованиями методом сканирующей электронной микроскопии, представленный на рисунке 33.



а – сплошной слой с-NiO; б – нанопористый слой пр-NiO

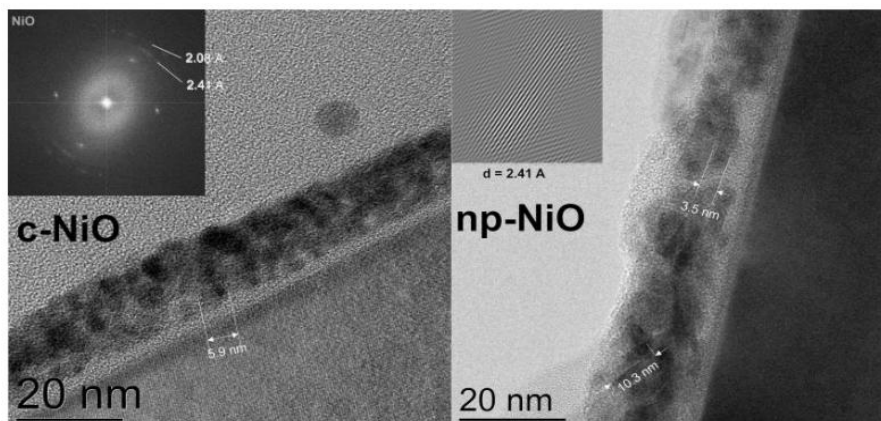
Рисунок 33 – СЭМ-изображения слоёв оксида никеля на подложке стекло/ИТО

Исследования показали, что компактный слой с-NiO точно повторяет топографию подложки ИТО, несколько снижая ее шероховатость, что согласуется с данными оптической спектроскопии [54]. Для синтеза с-NiO использовали прекурсор TED-NiA (трис-(этилендиамин)ацетат никеля(II)), термическое разложение которого при 300°C на воздухе приводит к образованию смеси Ni и NiO.

Рентгенофазовый анализ выявил слабо выраженные дифракционные пики NiO на фоне широких рефлексов остаточного никеля, что указывает на нанокристаллическое состояние образцов. Более детальную информацию о структуре удалось получить методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ). Анализ поперечных срезов показал, что обе пленки (с-NiO и пр-NiO) на кремниевых подложках имеют толщину (10 – 20) нм, причем пр-NiO отличается более развитой поверхностной морфологией. Электронная дифракция подтвердила наличие NiO с характерным межплоскостным расстоянием 2,41 Å.

Сравнение микроструктур выявило, что с-NiO состоит из более мелких кристаллитов по сравнению с пр-NiO. Эта разница в размерах частиц существенно влияет на электрофизические свойства слоев, в частности на их проводимость. Полученные

результаты хорошо согласуются с известной зависимостью электронного транспорта от микроструктуры оксидных материалов.



а – сплошной слой c-NiO; б – нанопористый слой np-NiO

Рисунок 34 – Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) поперечных срезов слоёв оксида никеля на кремниевых подложках

Повышение температуры термической обработки способствует росту кристаллитов в пленках NiO, что в теории должно приводить к улучшению их электропроводности. Однако практическая реализация этого процесса ограничена термостабильностью ИТО-электродов, которые деградируют при температурах выше 300°C [54]. Для количественной оценки электрофизических параметров были исследованы резистивные структуры ИТО/NiOx/Ag. Полученные значения удельного сопротивления (ρ) для компактного (c-NiO) и нанопористого (np-NiO) слоев представлены в таблице 3 и визуализированы на рисунке 35.

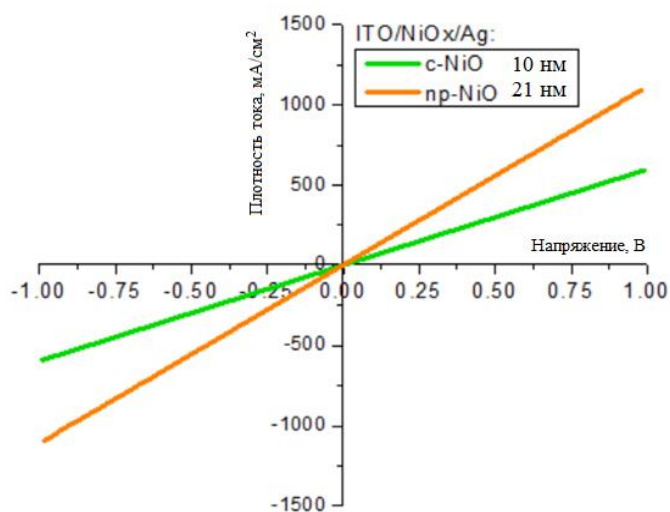


Рисунок 35 – Сравнение вольт-амперных зависимостей для различных архитектур дырочно-транспортных слоев

Таблица 3 – Результаты расчета удельного сопротивления тонкопленочных дырочно-транспортных слоев

Тип ДТС	Толщина пленки, нм	Сопротивление, Ом·см
c-NiO	10 ± 2	$2,34 \cdot 10^5$
np-NiO	21 ± 3	$5,98 \cdot 10^4$

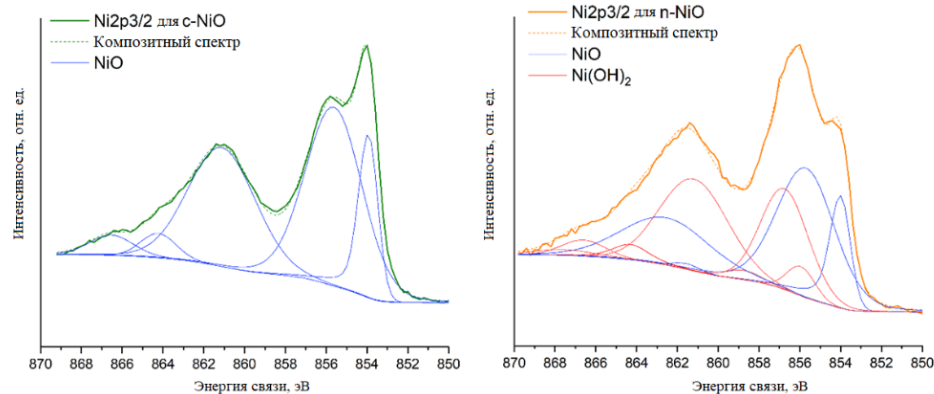
Проведенные расчеты выявили существенные различия в удельном сопротивлении изучаемых материалов: для нанопористых структур np-NiO получено значение $\sim 2 \cdot 10^4$ Ом·см, в то время как компактные слои c-NiO демонстрируют значительно более высокое сопротивление ($\sim 6 \cdot 10^5$ Ом·см). Высокое удельное сопротивление оксида никеля накладывает существенные ограничения на возможную толщину применяемых пленок.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что превышение толщины c-NiO слоев свыше 10 нм приводит к:

- 1) Существенному ухудшению характеристик солнечных элементов;
- 2) Появлению S-образной деформации вольт-амперных характеристик;
- 3) Снижению коэффициента заполнения ($FF < 40\%$);
- 4) Уменьшению тока короткого замыкания ($J_{кз}$).

Наблюдаемые эффекты связаны с возрастающими омическими потерями при увеличении толщины слабопроводящего слоя c-NiO. Полученные результаты подчеркивают важность оптимизации толщины транспортных слоев при проектировании высокоэффективных перовскитных солнечных элементов. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что пониженная электропроводность компактных слоев c-NiO относительно нанопористых np-NiO обусловлена различиями в микроструктурных характеристиках. В случае c-NiO наблюдается уменьшенный размер кристаллических образований, что приводит к увеличению площади межзеренных границ. Данный структурный фактор способствует усиленному рассеянию носителей заряда на границах зерен, что в итоге снижает общую проводимость материала. Дополнительное влияние оказывают особенности поверхностной морфологии изучаемых слоев.

Для детального исследования химического состава и электронного состояния поверхности транспортных слоев NiO_x был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные спектры, отражающие элементный состав и химическое состояние поверхности, представлены на рисунке 36. Данный анализ позволил установить корреляцию между структурно-морфологическими характеристиками и электрофизическими свойствами исследуемых материалов.



а – спектр с-NiO (зеленая линия) с аппроксимацией мультиплетом NiO;

б – спектр пр-NiO (оранжевая линия) с аппроксимацией суммой мультиплетов NiO и Ni(OH)₂

Рисунок 36 – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) спектров Ni 2p_{3/2} для с-NiO и пр-NiO

Проведенный РФСА-анализ выявил существенные различия в химическом составе исследуемых пленок. В нанопористом пр-NiO зафиксировано присутствие фазы Ni(OH)₂, тогда как спектры компактного с-NiO демонстрируют соответствие только оксиду никеля (пик Ni2p_{3/2}). Полученные данные позволяют предположить, что повышенная электропроводность пр-NiO, полученного методом низкотемпературного синтеза, обусловлена двумя ключевыми факторами:

- увеличенным размером кристаллитов по сравнению с с-NiO;
- наличием поверхностного гидроксидного слоя.

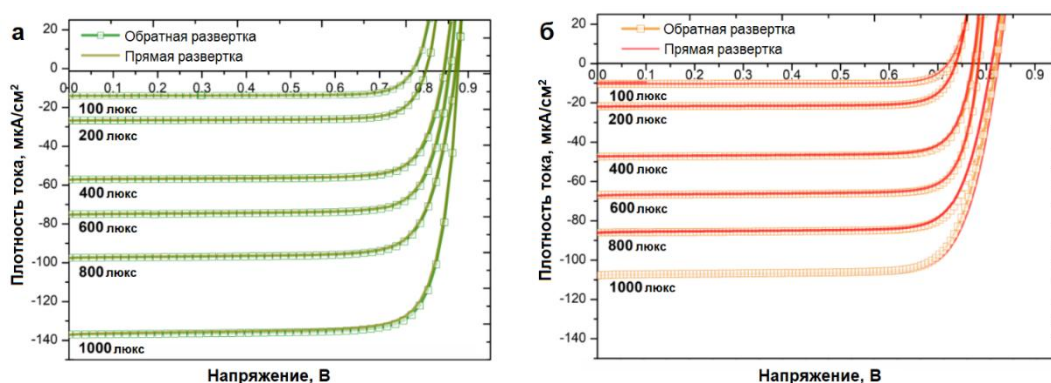
Образование гидроксидных фаз (Ni(OH)₂) и побочных соединений (Ni₂O₃) характерно для тонких пленок NiO, синтезированных в мягких температурных условиях или из растворов [54]. Как показывают исследования, присутствие гидроксидных групп способствует:

- формированию поверхностных диполей [54];
- снижению удельного сопротивления за счет высокой ионной подвижности в гидроксидном слое [54].

3.2 Экспериментальное определение рабочих параметров фотоэлектрических преобразователей

Экспериментальные исследования проводились при освещении светодиодной лампой с характерными спектральными пиками на 455 нм и 605 нм, соответствующими холодному белому свету (цветовая температура 4000 К, спектр представлен на рисунке 38б). Следует отметить, что в отличие от стандартизированных измерений при солнечном излучении, для условий внутреннего освещения отсутствуют общепринятые нормативы, что приводит к использованию различных источников света (люминесцентных, галогенных, накаливания и светодиодных) в исследованиях разных научных групп. В данной работе выбор светодиодного источника обусловлен стремительным развитием этой технологии, которая уже занимает 37,7 % рынка внутреннего освещения [54].

На рисунке 37 представлены вольт-амперные характеристики устройств с различными конфигурациями NiO, полученные при интенсивности светодиодного освещения от 100 до 1000 люкс. Анализ данных показал, что среднее значение напряжения холостого хода (V_{xx}) для структур со сплошным ДТС (с-NiO) возрастает с 0,78 В (100 люкс) до 0,88 В (1000 люкс), тогда как плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$) увеличивается с 13,4 до 130,7 мкА/см². Полный набор фотоэлектрических параметров (V_{xx} , $J_{кз}$, FF, P_{max} , КПД) для устройств на основе с-NiO и np-NiO приведен соответственно в таблицах 4 и 5. Полученные результаты демонстрируют четкую зависимость рабочих характеристик от интенсивности освещения и типа используемого транспортного слоя.



а – сплошной слой с-NiO; б – нанопористый слой np-NiO;

Рисунок 37 – Фотоэлектрические характеристики перовскитных солнечных элементов при искусственном освещении (LED, 4000 К)

Таблица 4 – Сводные электрофизические параметры устройств с компактным NiO-ДТС

LED 4000 K	Сплошной слой NiO					
Освещенность		U_{xx} , В	$J_{kз}$, мкА/см ²	FF, %	P_{max} , мкВт/см ²	КПД, %
100 люкс	Среднее	0,78	-13,4	78	8,2	27,3
	Лучшее	0,79	-14,1	80	8,9	29,6
200 люкс	Среднее	0,82	-25,7	79	16,7	28,0
	Лучшее	0,84	-26,9	81	17,4	29,1
400 люкс	Среднее	0,85	-54,7	79	30,5	30,5
	Лучшее	0,88	-52,3	80	32,5	32,5
600 люкс	Среднее	0,86	-74,7	80	51,3	28,6
	Лучшее	0,88	-76,6	82	57,9	32,5
800 люкс	Среднее	0,87	-96,6	79	66,6	27,3
	Лучшее	0,88	-97,7	80	67,5	28,2
1000 люкс	Среднее	0,88	-130,7	79	90,2	30,1
	Лучшее	0,89	-139,6	81	98,4	32,9
		U_{xx} , В	$J_{kз}$, мА/см ²	FF, %	P_{max} , мВт/см ²	КПД, %
1,5 AM G	Лучшее	1,05	-19,5	80	16,3	16,3

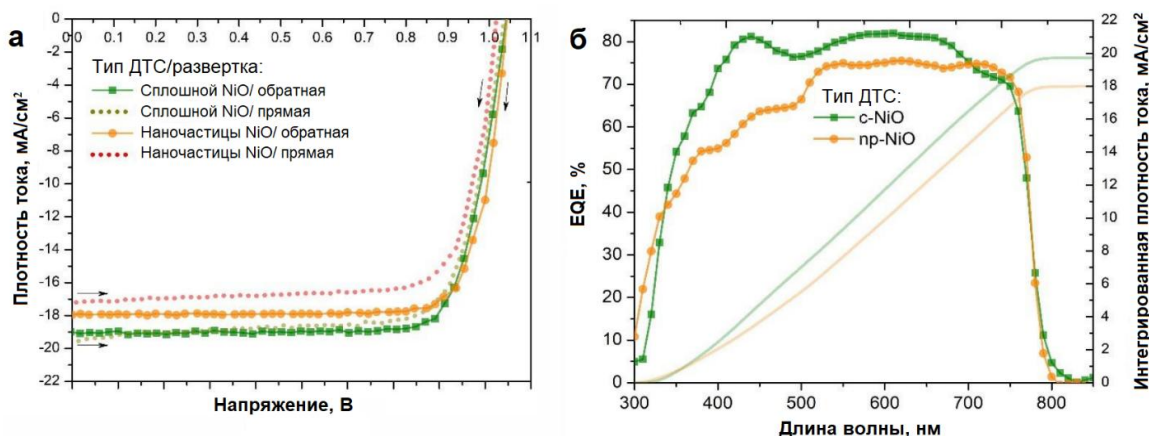
Таблица 5 – Сравнительные характеристики устройств с нанопористым NiO-ДТС

LED 4000 K	Слой наночастиц NiO					
Освещенность		U_{xx} , В	$J_{kз}$, мкА/см ²	FF, %	P_{max} , мкВт/см ²	КПД, %
100 люкс	Среднее	0,73	-10,1	79	5,8	19,5
	Лучшее	0,75	-10,4	80	6,1	20,1
200 люкс	Среднее	0,74	-21,1	79	12,0	20,1
	Лучшее	0,76	-22,1	81	13,1	21,9
400 люкс	Среднее	0,77	-45,2	77	28,4	23,7
	Лучшее	0,79	-47,3	79	30,4	25,4
600 люкс	Среднее	0,78	-65,3	78	41,3	23,0
	Лучшее	0,80	-66,9	80	43,4	24,1
800 люкс	Среднее	0,80	-87,2	80	54,2	22,6
	Лучшее	0,82	-90,0	82	57,4	24,0
1000 люкс	Среднее	0,80	-111,0	81	71,6	23,9
	Лучшее	0,82	-114,0	82	75,5	25,2
		U_{xx} , В	$J_{kз}$, мА/см ²	FF, %	P_{max} , мВт/см ²	КПД, %
1,5 AM G	Лучшее	1,04	-18,0	81	15,1	15,1

Дополнительные исследования выполнены при стандартном солнечном излучении AM 1.5 G (рисунок 38а). Фотоэлементы с компактным слоем с-NiO продемонстрировали максимальную эффективность 16,4 % с параметрами: напряжение холостого хода 1,05 В, ток короткого замыкания 19,1 мА/см² и коэффициент заполнения 0,79. Наблюдаемый гистерезисный эффект ($H_{index} = 4,9$ %) преимущественно обусловлен изменением коэффициента заполнения при различном направлении сканирования.

Для структур с нанопористым p-NiO зафиксирована несколько меньшая эффективность (15,1 %) при аналогичном напряжении холостого хода (1,05 В), но с пониженным током короткого замыкания (17,9 мА/см²) и улучшенным коэффициентом заполнения (0,81). В данном случае гистерезисный эффект (Hindex ниже на 8%) в основном проявляется в изменении тока короткого замыкания при смене направления сканирования.

Измерения внешней квантовой эффективности (рисунок 39б) подтвердили значения токов короткого замыкания, полученные из вольт-амперных характеристик. Наблюдается существенное различие в поведении устройств с разными транспортными слоями в синей области спектра (350 – 500) нм. Для структур с p-NiO зафиксировано снижение EQE (особенно заметное при 425 нм), что объясняется особенностями химического состава поверхности, описанными в литературных источниках [54]. Данный эффект приводит к значительным потерям в величине тока короткого замыкания.



а – вольт-амперные характеристики;

б – спектральная зависимость внешней квантовой эффективности

Рисунок 38 – Электрооптические свойства устройств в стандартных условиях AM 1.5G.

Расчет $J_{\text{кз}}$ на конкретной длине волны был выполнен путем интегрирования в диапазоне (300 – 850) нм и с учетом интенсивности солнечного излучения в 1 солнце со спектральной энергетической освещенностью AM 1,5 G.

В научной литературе отсутствуют систематические исследования работы p-i-n структур перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) именно под светодиодным освещением, хотя имеются данные для люминесцентных ламп. Это ограничивает возможность прямого сравнения наших результатов с литературными данными из-за различий в спектральных характеристиках источников света. В работе Meng et al. [18] с аналогичной архитектурой (c-NiO) достигнута мощность 78 мкВт/см² при 1000 люкс без

модификации интерфейса, тогда как в нашем исследовании стандартные устройства с РСВМ/ВСП демонстрируют среднюю мощность 90 мкВт/см² и максимальную 98 мкВт/см². Эти результаты сопоставимы с данными Chen et al. [55], отличаясь всего на (1 – 5) % во всем диапазоне освещенности (100-1000 люкс).

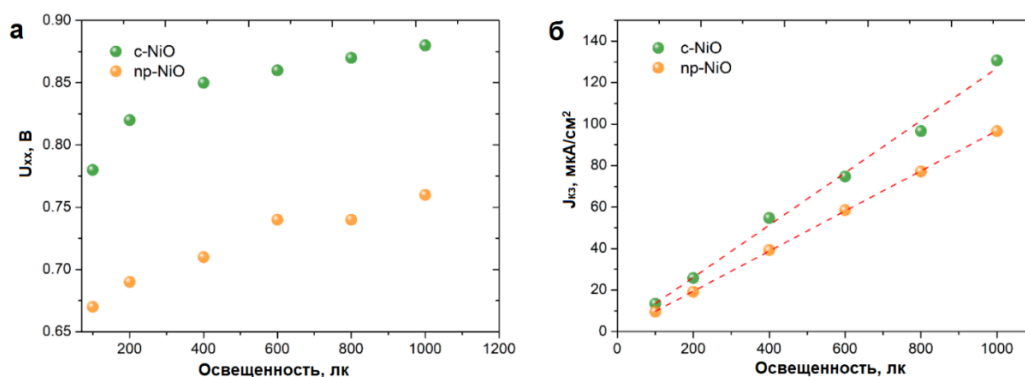
Наблюдаемое снижение эффективности пр-NiO по сравнению с с-NiO связано с повышенной концентрацией дефектных состояний и поверхностных ловушек, что подтверждается исследованиями NiOx-пленок для OLED [54]. Образование рекомбинационно-активных "мертвых" слоев на границе оксид/перовскит, ранее описанное для TiOx [200] и NiOx [201], приводит к потерям напряжения холостого хода и тока короткого замыкания. В случае пр-NiO этот эффект усиливается из-за большей химической активности поверхности.

Дальнейшее улучшение характеристик может быть достигнуто за счет:

- Легирования транспортных слоев (Cs, Li) [54]
- Введения неорганических промежуточных слоев (KCl, NaCl, CuI) [54]
- Контроля кристаллизации перовскита на оксидных поверхностях.

3.3 Экспериментальное исследование вольт-амперных характеристик при искусственном освещении

Для углубленного понимания работы устройств исследована зависимость напряжения холостого хода (U_{xx}) и тока короткого замыкания ($J_{кз}$) от интенсивности освещения (рисунки 39а и 39б соответственно). Эти данные позволяют выявить доминирующие механизмы потерь и определить направления для дальнейшей оптимизации характеристик ПСЭ при искусственном освещении.



а – напряжение холостого хода V_{xx} ; б – плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$

Рисунок 39 – Влияние интенсивности освещения на ключевые параметры

Значения V_{xx} , полученные для ПСЭ с с-NiO, имеют нелинейную зависимость от интенсивности света. Наблюдается резкое увеличение V_{xx} для устройств с с-NiO в диапазоне (100 – 400) люкс с абсолютным (относительным) приращением + 0,07 В (~ + 9 %), для более высоких интенсивностей до 1000 люкс среднее приращение составляло ~ 1,1 % (+ 0,01 В). В то же время приращение V_{xx} для ПСЭ с пр-NiO более линейно, чем для с-NiO без явных перегибов в диапазоне интенсивностей, используемом для тестирования ПСЭ. Более того, устройства с с-NiO показали на (5 – 7) % более высокие значения V_{xx} по сравнению с ячейками пр-NiO во всем диапазоне низкой интенсивности света, в то время как в условиях АМ 1,5 G оба значения V_{xx} были сопоставимы. Для обоих типов ДТС NiO получены линейные зависимости $J_{кз}$ от интенсивности света. Коэффициент наклона (K), рассчитанный из линейной аппроксимации $J_{кз}$ в зависимости от интенсивности света, в 1,3 раза выше для устройств, изготовленных с использованием с-NiO, по сравнению с устройствами, изготовленными с пр-NiO.

Зависимость U_{xx} от подвижности заряда была проанализирована в работе Тресса и др. [54]. Исследование дрейфовой диффузии, проведенное для органического гетероперехода, показало, что для полупроводников с низкой подвижностью U_{xx} зависит от подвижности носителей заряда (μ) в случае рекомбинации типа Ланжевена, где константы рекомбинации являются функцией μ . Фотоэлектрическое напряжение в солнечных элементах формируется пространственно-разделенными свободными зарядами и определяется расщеплением уровня ферми на квазиуровни ферми, которые появляются при освещении без электрической нагрузки [54]. При рекомбинации типа Ланжевена U_{xx} определяется константой рекомбинации β :

$$\beta = \frac{e(\mu_n + \mu_p)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (14)$$

где e - элементарный заряд,

μ_n - подвижность электрона,

μ_p - подвижность дырки,

$\varepsilon_0 \varepsilon_r$ - диэлектрическая проницаемость материала.

Итак, учитывая уравнение (14) U_{xx} можно описать следующим образом:

$$eU_{xx} = E_g - k_B T \ln \frac{N_c N_v}{G/\beta}, \quad (15)$$

где E_g - запрещенная зона поглощающего полупроводника,

k_B - постоянная Больцмана,
 N_c - плотность состояний в полосе проводимости,
 N_v - плотность состояний в валентной зоне,
 G - скорость генерации.

Помимо зависимости от ширины запрещенной зоны поглотителя и подвижности носителей заряда [54], величина U_{xx} определяется сложным взаимодействием различных механизмов рекомбинации, специфичных для конкретной архитектуры устройства [54]. Безызлучательная рекомбинация, обусловленная захватом носителей поверхностными и объемными дефектами, представляет собой основной канал потерь энергии в перовскитных солнечных элементах [54]. Особенно значительную роль этот механизм играет на границе раздела перовскит/дырочно-транспортный слой в инвертированных структурах [54]. При низкой интенсивности освещения, когда концентрация генерируемых носителей существенно ниже, чем в стандартных условиях АМ 1.5 G, безызлучательная рекомбинация становится доминирующим процессом, существенно влияя на рабочие характеристики устройства.

В данной работе проведено систематическое сравнение двух типов дырочно-транспортных слоев (c-NiO и np-NiO) в идентичных архитектурах устройств. Наблюдаемые различия в значениях V_{xx} и их зависимости от интенсивности освещения могут быть объяснены исключительно свойствами поверхности ДТС и характеристиками интерфейса ДТС/перовскит, в частности, концентрацией ловушечных состояний. Исследования Тресс и коллег [54] показали, что анализ эволюции фактора неидеальности (n_{id}) при различных интенсивностях света позволяет идентифицировать доминирующие механизмы рекомбинации. Было установлено, что с ростом интенсивности освещения n_{id} уменьшается, что свидетельствует о смещении доминирующего процесса рекомбинации от границ раздела к объему перовскитового поглотителя.

Работы Ryu et al. [21] и Auf der Maur & Di Carlo [26] предоставляют теоретическую базу для понимания наблюдаемых эффектов. Моделирование показывает, что при низкой интенсивности освещения U_{xx} в значительной степени определяется свойствами транспортных слоев, тогда как при высокой интенсивности доминирующее влияние приобретают характеристики перовскитового поглотителя [54]. Эти выводы полностью согласуются с полученными в данной работе результатами: при освещенности до 1000 люкс значения U_{xx} существенно различаются для c-NiO и np-NiO, тогда как в стандартных условиях (1 солнце) они практически идентичны ($\approx 1,05$ В), что указывает на объемный характер доминирующих процессов рекомбинации.

Опико-морфологические исследования (рисунок 41) подтверждают сходство свойств перовскитовых пленок, выращенных на с-NiO и пр-NiO. Однако измерения максимальной мощности (MPPT) выявили эффект светового "сокинга" (постепенного увеличения выходной мощности) преимущественно для устройств на основе пр-NiO при низкой освещенности, как на рисунках (40 – 41). Это наблюдение дополнительно подтверждает важную роль поверхностных дефектов в пр-NiO как центров захвата носителей, что существенно влияет на работу устройств в условиях слабого освещения. Полученные результаты подчеркивают необходимость дальнейшей оптимизации интерфейсных свойств, особенно для применений в условиях искусственного освещения.

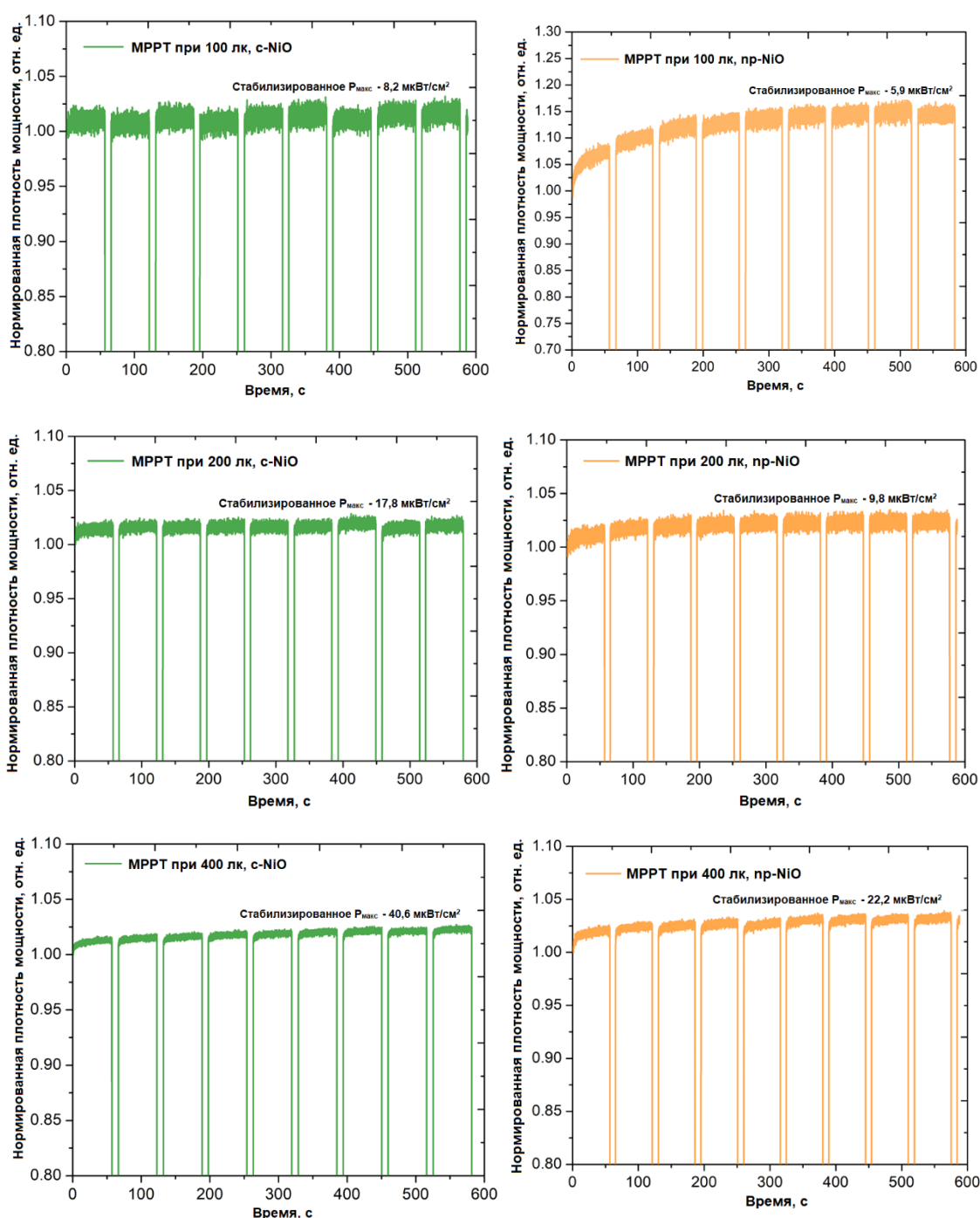


Рисунок 40 – Динамика максимальной мощности (MPPT) в диапазоне 100-400 люкс

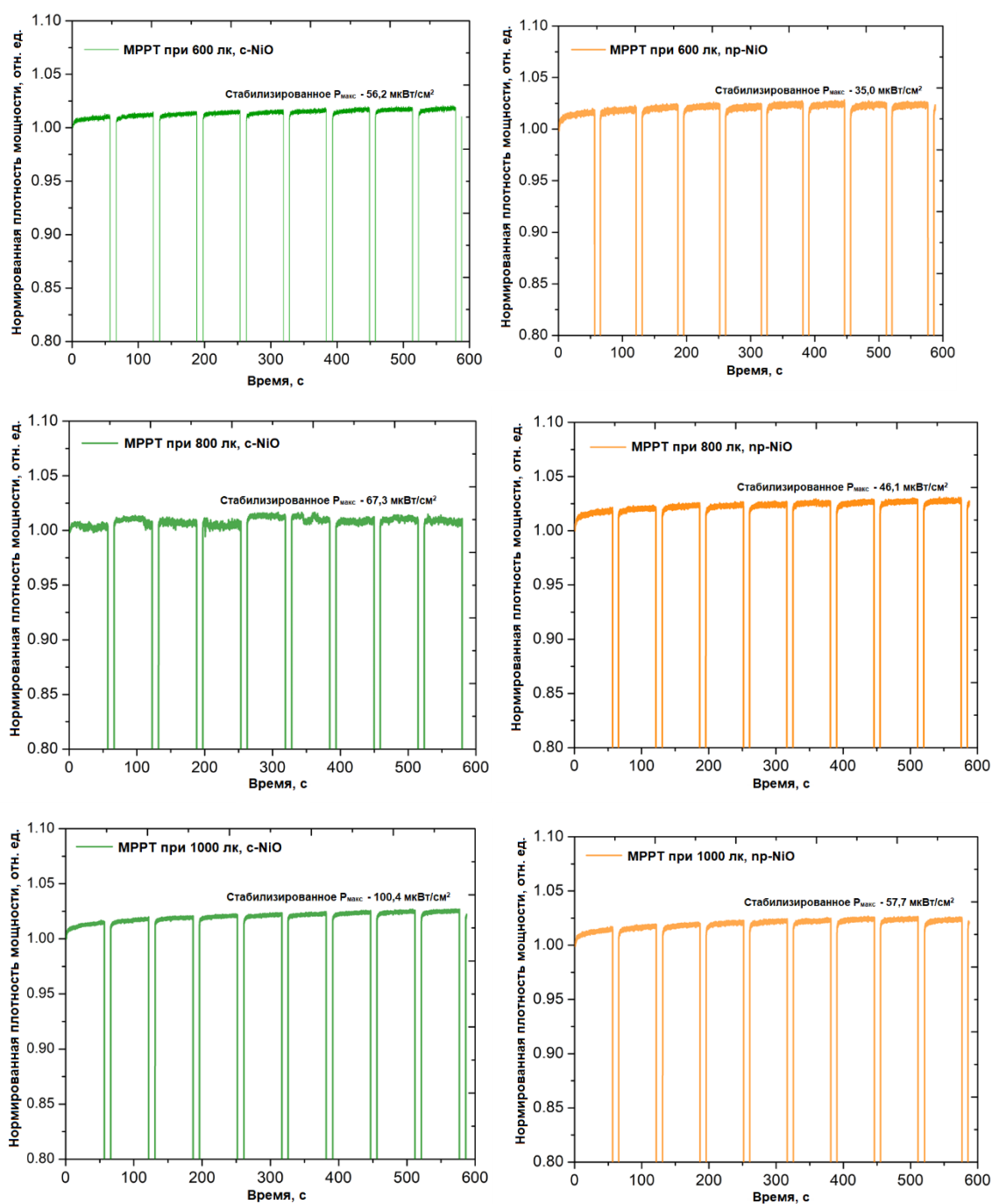


Рисунок 41 – Динамика максимальной мощности (MPPT) в диапазоне 600-1000 люкс

Наблюдаемый эффект постепенного увеличения мощности, широко описанный в литературе [53-55], объясняется начальной нестабильностью работы устройства, вызванной захватом носителей заряда на границе раздела, их последующим накоплением и изменениями в подавлении безызлучательной рекомбинации. Сравнительный анализ зависимости тока короткого замыкания от интенсивности света для устройств с c-NiO и pr-NiO выявил различия в наклоне характеристик, что свидетельствует о сниженной

рекомбинации носителей заряда [54] и улучшенной инжекции на границе NiO/перовскит в случае с-NiO по сравнению с np-NiO [54]. Эти факторы могут объяснить наблюдаемый в наших устройствах меньший гистерезис по сравнению с литературными данными.

3.4 Темновые характеристики и анализ механизмов рекомбинации

Дополнительное изучение рекомбинационных процессов выполнено путем анализа темновых вольт-амперных характеристик устройств с различными ДТС NiO при прямом и обратном сканировании (рисунок 42). Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с использованием двухдиодной модели, модифицированной по сравнению с первоначальным вариантом [45] для обеспечения точного описания в широком диапазоне токов (подробности в методическом разделе). В результате подгонки определены ключевые параметры: коэффициенты неидеальности (m_1 , m_2), токи насыщения (J_{01} , J_{02}), последовательное и шунтирующее сопротивления, представленные в таблице 6. Полученные данные позволяют количественно оценить вклад различных механизмов рекомбинации в рабочих характеристиках устройств.

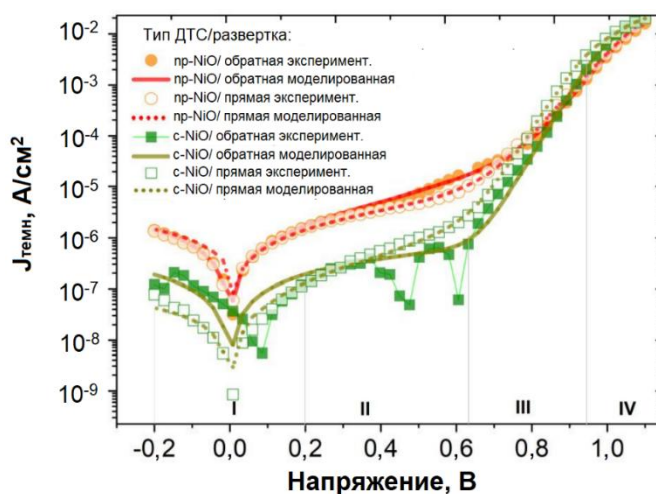


Рисунок 42 – Темновые характеристики устройств с различными НТМ при прямом/обратном сканировании

Таблица 6 – Параметры темновых характеристик, полученные при моделировании

Тип ДТС/Тип развертка	m_1	m_2	m (m_1+m_2)	J_{01} , нА/см ²	J_{02} , нА/см ²	R_s , Ом·см ²	R_{sh} , МОм·см ²
np-NiO/обратная развертка	1,631	1,562	3,194	60,3	300	1,99	0,140
np-NiO/прямая развертка	1,945	1,915	3,860	456	488	1,00	0,185
c-NiO/обратная развертка	1,340	1,330	2,670	4,61	5,71	3,15	1,1
c-NiO/прямая развертка	1,432	1,399	2,831	8,24	28,7	4,00	5,80

Темновые вольт-амперные характеристики устройств с нанопористым NiO (np-NiO) демонстрируют классическое диодное поведение с четырьмя отчетливыми областями, соответствующими различным механизмам переноса заряда: шунтирующему току, рекомбинационному току, диффузионному току и влиянию последовательного сопротивления [54]. В случае компактного NiO (c-NiO) прямое сканирование сохраняет диодный характер кривой, однако обратное сканирование приводит к значительным искажениям в области рекомбинационного тока. Данное явление, известное как неемкостной гистерезис, было подробно исследовано Di Girolamo et al. [23] и связано с деградацией интерфейса перовскит/NiO под действием приложенного напряжения.

Природа наблюдаемых эффектов обусловлена наличием дефектов в структуре NiO, приводящих к образованию некоординированных металлических центров (Ni^{3+}/Ni^{2+}) [19]. Эти дефектные состояния проявляют значительную химическую активность, аналогичную наблюдаемой в оксидах цинка [22] и титана [25]. На границе раздела NiO/перовскит происходит сложный электрохимический процесс, включающий окисление иодидов [37] и взаимодействие кислотно-основного характера с органическими катионами перовскита [26, 27]. Образующиеся полииодидные соединения мигрируют под действием электрического поля, способствуя накоплению заряда и возникновению гистерезиса.

Сравнительный анализ параметров, полученных при аппроксимации темновых характеристик двухдиодной моделью, выявил существенные различия между структурами с np-NiO и c-NiO. Значения тока насыщения ($J_0 \approx 10^{-7}$ А/см² для np-NiO и 10^{-8} А/см² для c-NiO) свидетельствуют о более эффективном подавлении рекомбинации в случае компактного слоя. Этот вывод согласуется с наблюдаемыми более высокими значениями напряжения холостого хода в устройствах с c-NiO при искусственном освещении (100 – 1000 люкс).

Коэффициенты неидеальности, полученные для различных архитектур (2,670 – 2,831 для c-NiO против (3,194 – 3,860) для np-NiO), указывают на сниженный вклад поверхностной рекомбинации в устройствах с компактным транспортным слоем. Особенно показательным является поведение кривых в области (0,3 – 0,9) В, где более крутой рост тока в случае c-NiO подтверждает уменьшенное влияние рекомбинационных процессов.

3.5 Показатели энергопреобразования в условиях искусственного света

Проведенный сравнительный анализ с литературными данными [11,18] демонстрирует конкурентоспособность разработанных структур, особенно в области низких освещенностей (< 800 люкс). Устройства с c-NiO демонстрируют рекордные значения максимальной мощности при 600 люкс, превосходя все известные аналоги с p-i-n архитектурой. Полученные результаты подтверждают перспективность использования компактных слоев NiO для создания высокоэффективных перовскитных солнечных элементов, работающих в условиях искусственного освещения.

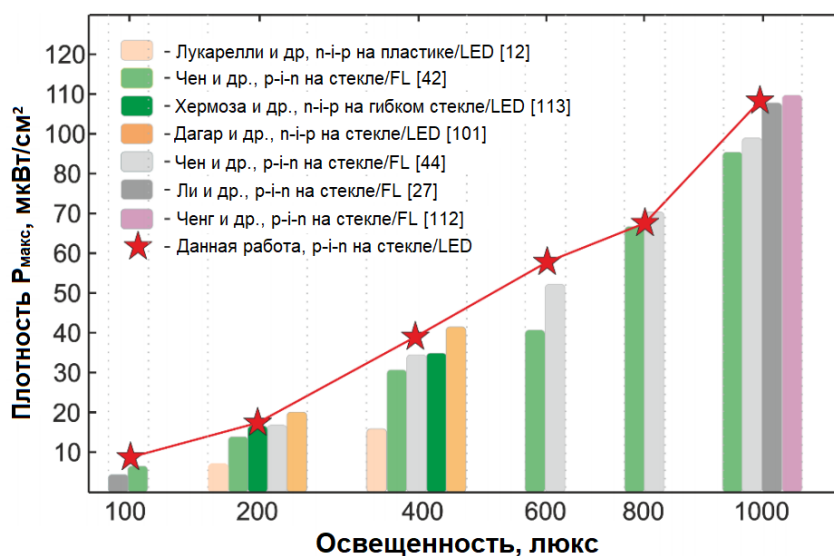


Рисунок 43 – Сравнительный анализ максимальной мощности различных архитектур ПСЭ при слабом освещении

Для количественной оценки работоспособности фотоэлектрических устройств в условиях внутреннего освещения был проведен расчет коэффициента полезного действия на основе спектральных характеристик используемой светодиодной лампы (рисунок 44). Методика расчета следовала установленному протоколу, детально описанному в работе [29], и учитывала как абсолютные значения освещенности, так и спектральное

распределение энергии излучения. Полученные данные позволяют объективно оценить потенциал применения разработанных перовскитных структур в реальных условиях эксплуатации при искусственном освещении.

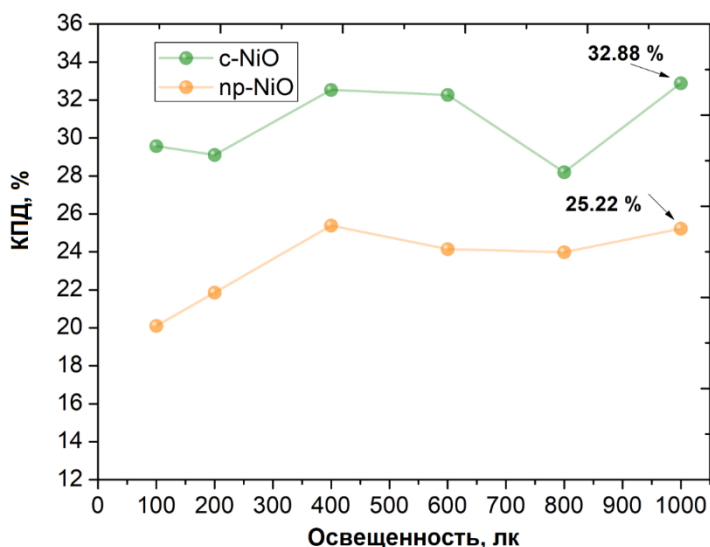


Рисунок 44 – Зависимость эффективности преобразования от интенсивности искусственного освещения

Исследованные фотоэлектрические структуры демонстрируют высокую эффективность преобразования энергии в широком диапазоне освещенности (100 – 1000 люкс). Устройства на основе компактного NiO (c-NiO) стабильно превышают 28 % КПД, достигая максимального значения 32,9 % при 1000 люкс. Такие показатели свидетельствуют о незначительном влиянии ловушечных состояний на рабочие характеристики даже в условиях слабого освещения [54]. В случае нанопористого NiO (np-NiO) эффективность варьируется в пределах (20 – 26) %, что тем не менее представляет значительный практический интерес.

Особого внимания заслуживает разработанная низкотемпературная методика формирования np-NiO ($\leq 100^\circ\text{C}$), впервые продемонстрировавшая возможность создания эффективных неорганических транспортных слоев для работы при искусственном освещении. Данный подход открывает перспективы интеграции перовскитных фотоэлементов с термочувствительными подложками (полимерными, бумажными и другими гибкими материалами).

При сравнительном анализе эффективности важно учитывать методологические аспекты, связанные с особенностями различных источников искусственного освещения. Хотя абсолютные значения КПД для устройств, работающих под светодиодными и

люминесцентными лампами, могут существенно различаться (например, 32,9 % в нашем случае против >36 % в работе [54] при 2700 K), разница в максимальной выходной мощности оказывается незначительной ($<1,5$ мкВт/см²). Этот факт подчеркивает необходимость комплексного подхода при оценке характеристик фотоэлектрических устройств для условий искусственного освещения, учитывающего как спектральные параметры источников света, так и методику проведения измерений.

Глава IV. Анализ цвето-температурной зависимости рабочих параметров перовскитных фотоэлементов

Фотоэлементы, которые чувствительны к низкой освещенности света (IPV), являются перспективной заменой гальванических элементов в маломощных датчиках ИКТ. Оптические свойства таких фотоэлементов должны соответствовать условиям искусственного освещения, которые поддерживаются в среде содержания IoT-устройств. В зависимости от типа источника освещения условия освещения могут варьироваться.

Одной из важных характеристик света является цветовая температура, измеряемая в Кельвинах, определяющая температуру абсолютно чёрного тела, при которой оно испускает излучение того же цветового тона. Свет, с цветовой температурой в диапазоне значений от 1700 К до 3500 К, имеет пики высокой интенсивности в области красного ((600 – 650) нм) и зеленого ((500 – 550) нм) цветов считаются «теплыми» и применяются в жилых помещениях и офисах. «Нейтральная» цветовая температура света находится в диапазоне от 4000 К до 5000 К. Диапазон цветовых температур света от 5000 К до 7000 К имеет в своем спектре пики высокой интенсивности в области синего (400 – 450 нм) цвета и называется «холодным». Свет холодного цвета используется для освещения промышленных помещений, больниц и дорог.

Среди различных видов источников искусственного освещения светодиодные лампы (LED) самые распространенные на мировом рынке. Согласно прогнозам аналитиков к 2030 году почти 90 % рынка источников освещения будут составлять светодиодные лампы с показателем ежегодного роста (CAGR) 12,5 % (с 2021 по 2028 год) [11]. Несмотря на высокую стоимость производства светодиодных ламп, по сравнению с другими технологиями, LED-лампы обеспечивают более длительный срок службы и высокую световую эффективность излучения по сравнению с лампами накаливания, флуоресцентными, галогеновыми источниками света. Белые светоизлучающие диоды могут быть изготовлены в широком диапазоне цветовых температур от теплого до холодного ((1500 – 7200) К). Более того, интеллектуальные версии светодиодных ламп позволяют регулировать цветовую температуру света путем изменения баланса пиков излучения с помощью встроенного контроллера.

Оптимизация оптических свойств активного слоя является главным аспектом при применении фотоэлементов в условиях низкой освещенности. Cheng и др. в своей работе [29] разработали трехкатионный перовскит с химической формулой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2-x}\text{BrCl}_x$ с подобранной шириной запрещенной зоны около 1,8 эВ. ПСЭ на основе такого состава

перовскита обеспечил рекордно высокую эффективность передачи энергии (КПД) – более 36 % при освещении флуоресцентными лампами при интенсивности 1000 Люкс.

Исследовательская группа Санга и коллег разработала двуханионный гибридный перовскит состава $\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.95}\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ с шириной запрещенной зоны 1,75 эВ, продемонстрировавший выдающиеся показатели эффективности – 36 % под светодиодным (LED) и 32.2% под флуоресцентным (CFL) освещением. Параллельно, работы Лим и его коллег показали возможность тонкой настройки оптических свойств в классических монокатионных перовскитах типа $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI). Систематическое увеличение соотношения Br/I в составе MAPI позволило расширить запрещенную зону с 1,56 эВ до 1.76 эВ, что привело к росту эффективности преобразования с 29% до 34% при освещении белыми светодиодами. Эти исследования убедительно демонстрируют два перспективных подхода к оптимизации перовскитных материалов для работы в условиях искусственного освещения: (1) введение дополнительных катионов для стабилизации структуры и (2) точная регулировка галогенидного состава для оптимального согласования со спектром конкретного источника света. Полученные результаты имеют важное значение для развития автономных энергосистем малой мощности, работающих в помещениях.

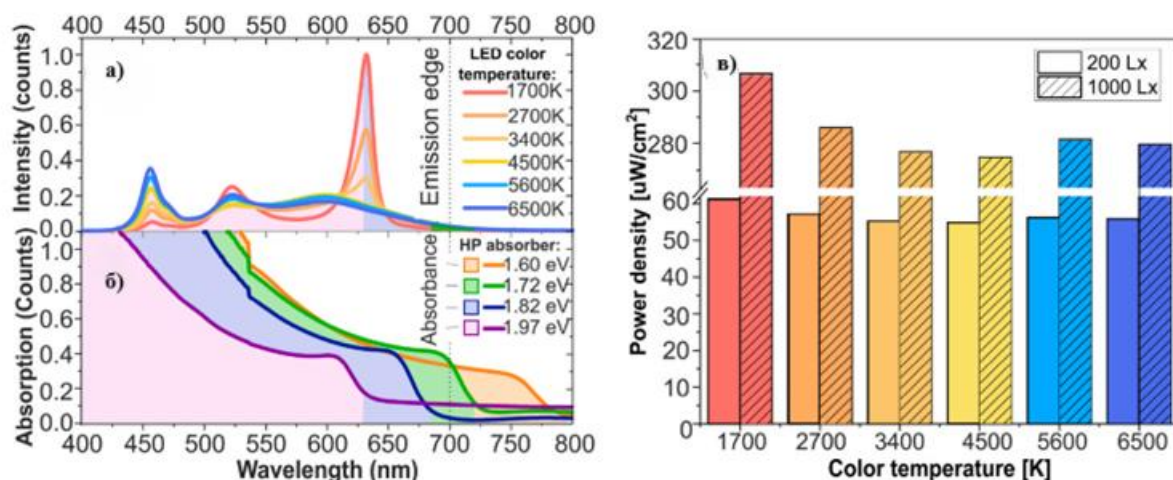
Несмотря на значительный прогресс в изучении работы перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) при низкой освещенности, систематическое исследование влияния цветовой температуры источников света на их выходные характеристики до настоящего времени отсутствовало. В данной работе впервые проведен комплексный анализ взаимосвязи между цветовой температурой светодиодных ламп (1700-6500 К) и шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) перовскитных материалов (1,60 - 1,97 эВ). Экспериментальные исследования четырех различных составов перовскитов выявили ключевую закономерность: основные изменения выходных параметров обусловлены вариациями тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$), который можно оптимизировать путем согласования спектра излучения источника с ШЗЗ фотоактивного слоя.

Наиболее значимые результаты исследования демонстрируют перовскитные материалы с ШЗЗ 1,72 эВ, показавшие рекордные значения эффективности преобразования энергии: от 31,8 % до 34,9 % при 200 люкс и от 34,9 % до 36,1 % при 1000 люкс во всем исследованном диапазоне цветовых температур. Важно отметить, что спектральный анализ выявил сравнительно равномерное распределение интенсивности излучения в синей и красной областях спектра для всех использованных источников света. Полученные данные убедительно свидетельствуют, что целенаправленная модификация химического состава перовскита позволяет существенно улучшить производительность ПСЭ в условиях искусственного освещения с различными спектральными характеристиками. Эти выводы

имеют важное практическое значение для разработки специализированных фотоэлектрических устройств, адаптированных к конкретным условиям эксплуатации при внутреннем освещении.

4.1 Влияние цветовой температуры LED на спектры излучения и поглощение перовскитов

Спектры излучения светодиодных ламп с различной цветовой температурой представлены на рисунке 1а. Цветовая температура белого светодиода изменяется при корректировке относительной интенсивности излучения красного (635 нм), зеленого (525 нм) и синего (460 нм) цветов. Для «теплых» цветов света преобладает ярко выражен пик с высокой интенсивностью пика в области 635 нм (красный), а пик в области 460 нм (синий) усиливается для «холодного» света. На рисунке 45а заметно, что изменение баланса между красно-зелено-синим (RGB) пиками и определяет разницу между цветовой температурой 1700 К и 6500 К.



а – Нормализованные спектры излучения LED ламп с цветовой температурой в диапазоне значений (1700 – 6500) К; б – спектры поглощения структур ИТО/перовскит для четырех различных составов перовскита с ШЗЗ 1,60 эВ, 1,72 эВ, 1,82 эВ, 1,97 эВ; в – выходная мощность LED ламп с цветовой температурой в диапазоне значений (1700 – 6500) К; Рисунок 45 – Характеристики LED ламп с различной цветовой температурой в диапазоне значений (1700 – 6500) К. Пунктирная линия соответствует краю излучения светодиода. Заполненные цветом области при (1,60 – 1,82) эВ показывают спектральное расширение поглощения по сравнению с перовскитом с ШЗЗ 1,97 эВ

Мощность излучения светодиодной лампы была измерена с помощью оптического измерителя мощности для определения разницы между светом с различной цветовой температурой (ЦТ) (подробности расчета мощности излучения описаны в экспериментальной части). Мощность излучения света с ЦТ 1700 К с высокими пиками в области красного и зеленого цветов составила 61,3 мкВт/см² и 306,6 мкВт/см² при 200 лк и 1000 лк, соответственно. При увеличении ЦТ до 4500 К пик в области зеленого цвета уменьшается до самого низкого значения, а так же мощность излучения света составляет 54,9 мкВт/см² и 274,5 мкВт/см² при 200 лк и 1000 лк, соответственно, что является самым низким значением среди всех измеряемых ЦТ, спектры которых представлены на рисунке 1а. Мощность света с ЦТ 5600 К составила 56,3 мкВт/см² при 200 лк (и 281,6 мкВт/см² при 1000 лк), а мощность света с ЦТ 6500 К – 55,9 мкВт/см² при 200 лк (и 279,4 мкВт/см² при 1000 лк).

Для оптимального сопоставления ШЗЗ перовскита и спектра излучения LED лампы было синтезировано четыре химических состава перовскита с различными значениями ШЗЗ: Cs_{0.05}FA_{0.80}MA_{0.15} Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ – 1,60 эВ; Cs_{0.2}FA_{0.8} Pb(I_{0.72}Br_{0.25}Cl_{0.03})₃ – 1,72 эВ; Cs_{0.2}FA_{0.8} Pb(I_{0.57}Br_{0.40}Cl_{0.03})₃ – 1,82 эВ; Cs_{0.2}FA_{0.8} Pb(I_{0.37}Br_{0.60}Cl_{0.03})₃ – 1,97 эВ. Замена йода на бром или хлор в кристаллической решетке перовскита увеличивает ширину запрещенной зоны и уменьшает длину волны края поглощения [32 - 34]. Упомянутые составы перовскита ниже в данной работе будут обозначаться соответствующей этим составам ШЗЗ. Согласно рентгеноструктурному анализу, проведенному для тонких пленок с различной ШЗЗ и представленному на рисунке 2, тригональная фаза R3m1 FAPbI₃ является основной кристаллической структурой для всех типов пленок. При сравнении рентгеновских спектров пленок изучаемых перовскитных составов наблюдаются сдвиги в межплоскостном расстоянии и изменение объема элементарной ячейки, вызванное частичной заменой йода на бром на позиции аниона X в молекуле ABX₃. Рентгенограммы были получены при излучении Cr Kα (2,28 Å), поэтому все линии немного смещены по сравнению со стандартным излучением Cu Kα (1,54 Å). Так же на полученных спектрах хорошо видно наложение пиков α- FAPbI₃ [35], несмотря на то, что в решетке присутствуют цезий Cs, бром Br и хлор Cl. Рентгеноструктурный анализ показал незначительные отклонения от положения пика FAPbI₃ (направление 101, 20,78°) до 20,99°, 21,28°, 21,49°, 21,87° для 1,60 эВ, 1,72 эВ, 1,82 эВ, 1,97 эВ, соответственно. Для пленок с ШЗЗ 1,60 эВ идентифицирован пик высокой интенсивности при 47,9°, соответствующий плоскости (113) фазы FAPbI₃ и доминирующее направление ориентации кристаллов (113). Для остальных исследуемых составов перовскита наибольшая интенсивности пиков и ориентация кристаллов была зафиксирована в направлении (101). Наличие фаза PbI₂ было

подтверждено пиком при $18,9^\circ$ и ориентацией (001) для всех составов перовскита, что объясняется нестехиометрией составов при изготовлении прекурсоров. Снимки атомно-силовой спектроскопии (АСМ) представлены на рисунке 3. Пленки всех составов перовскита имеют субмикронную кристалличность с малым разбросом среднего значения размера зерна – (191 – 229) нм и шероховатостью поверхности в диапазоне (2,3 – 6,8) нм.

На рисунке 45б представлены спектры поглощения пленок перовскита всех исследуемых составов в данной работе. Соответствие края поглощения состава перовскита со спектром источника излучения необходимо для минимизации негативных эффектов, таких как пропускание света и термализации электронов (при $E_{\text{фотон}} = E_g$). Граница излучения всех белых светодиодов, используемых в данной работе, лежит в области длины волны 700 нм как показано на рисунке 1а. Длина волны края поглощения широкозонных составов перовскита с ШЗЗ 1,82 эВ и 1,97 эВ меньше длины края излучения светодиодов и оценочная разница составляет +0,05 эВ и +0,20 эВ, соответственно. Хорошее согласование спектра поглощения и спектров излучения светодиодных источников освещения наблюдается для состава перовскита с ШЗЗ = 1,72 эВ. Рассогласование его края поглощения с границей излучения LED ламп составляет -0,05 эВ. Различие края поглощения наиболее узкозонного в данной работе перовскитного состава с ШЗЗ 1,60 эВ с границей излучения LED ламп составляет -0,27 эВ. После оптической и структурной характеристики синтезированных пленок перовскита были изготовлены фотопреобразователи с p-i-n структурой: ITO (верхний контакт)/ NiO_x (дырочно-транспортный слой, толщина – 20 нм)/перовскитный фотоактивный слой (толщина – 450 нм)/ C_{60} (электронно-транспортный слой, толщина – 40 нм)/BCP (омический контакт, толщина – 8 нм) / Ag (нижний контакт, толщина – 100 нм).

4.2 Спектральные характеристики светодиодных ламп и согласование с поглощением перовскитных материалов

Спектральные характеристики изготовленных фотопреобразователей, которые были получены при измерении, внешней квантовой эффективности (ВКЭ) представлены на рисунке 46а. Внешняя квантовая эффективность референсного образца с ШЗЗ 1,60 эВ составляет $\approx 85\%$ в диапазоне (420 – 770) нм. В целом, увеличение в составе референсного перовскита брома сместило край поглощения в синюю область, однако существенных различий в значении ВКЭ для образцов с ШЗЗ 1,72 эВ и 1,82 эВ не наблюдается. При сравнении образцов с ШЗЗ 1,72 эВ и 1,60 эВ наблюдается повышение ВКЭ в ультрафиолетовой области (УФ) (320 – 390) нм и видимой области (420 – 700) нм на

(4 – 5) %. Значение ВКЭ для образцов с ШЗЗ 1,72 эВ и 1,82 эВ составило ≈ 90 %, это самое высокое значение ВКЭ в диапазоне (450 – 700) нм среди изучаемых составов в данной работе. Для широкозонного образца с ШЗЗ 1,97 эВ наблюдается снижение уровня ВКЭ до (80 – 82) % в области (420 – 620) нм. Снижение спектральных характеристик может быть связано с локальными деформациями решетки или в микроструктуре слоя [56].

Химический состав образца с ШЗЗ 1,97 эВ состоит из трех видов анионов в следующем соотношении: Br – 60 %, I – 37 %, Cl – 3 %. Смешанные галогенидные перовскиты при воздействии света подвержены образованию доменов – областей богатыми Br (бромом) и областей богатыми I (йодом), искажению кристаллической структуры микроскопических кристаллов, и неправильной ориентации кристаллов [56]. Эти изменения увеличивают плотность ловушек и увеличивают долю безызлучательной рекомбинации, снижая эффективность сбора заряда в фотопреобразователе [56]. Значение ВКЭ ПФП в видимой области критически зависит от катионного и анионного состава перовскита [56]. Молярное соотношение между йодом, бромом и хлором в анионном составе определяет ширину запрещенной зоны и сдвигает край поглощения [56]. Изменение катионного состава перовскита, например введение цезия (Cs), влияет на поглощение в ближней ультрафиолетовой и средней видимой областях. А составы перовскитов, в которых в катионном составе преобладает доля FA, показывают высокое поглощение во всем видимом диапазоне длин волн, чего нельзя сказать про состав перовскита с большей долей MA-катиона [56]. Описанные закономерности отражаются на спектральных характеристиках изготовленных ПСЭ, представленных на рисунке 2б. Так спектральный отклик при длине волны 500 нм с 0,344 А/Вт для устройства с ШЗЗ 1,60 эВ (катионный состав: Cs – 5 %; FA – 80 %, MA – 15 %) увеличивается до 0,357 А/Вт и 0,364 А/Вт для устройств с ШЗЗ 1,72 эВ и 1,82 эВ (Cs – 20%, FA – 80% и MA – 0% в обоих), соответственно.

В данной работе сравниваются выходные характеристики ПСЭ с тремя значениями толщины перовскитного слоя – 200 нм, 450 нм и 600 нм, которые точно контролировались при изготовлении всех пленок перовскита. Для каждого образца сначала была измерена производительность при искусственном LED освещении, а потом при солнечном освещении (спектр AM 1,5 G, 100 МВт/см², имитатор солнечной энергии AAA Xe) для анализа и сравнения КПД при стандартном наружном освещении и внутреннем светодиодном. Для изменения условия LED освещения использовалась умная лампа с возможностью переключения цветовой температуры в диапазоне (1700 – 6500) К с помощью мобильного приложения. Образцы фотопреобразователей были размещены перпендикулярно светодиодной лампе с постоянным расстоянием между образцом и источником света в 10 см. Целевой уровень освещенности (200 лк и 1000 лк) достигался

путем изменения яркости светодиода с помощью мобильного приложения. Измерения интенсивности света проводились с помощью люксметра EXTECH INSTRUMENTS LT45 для каждой цветовой температуры источника света.

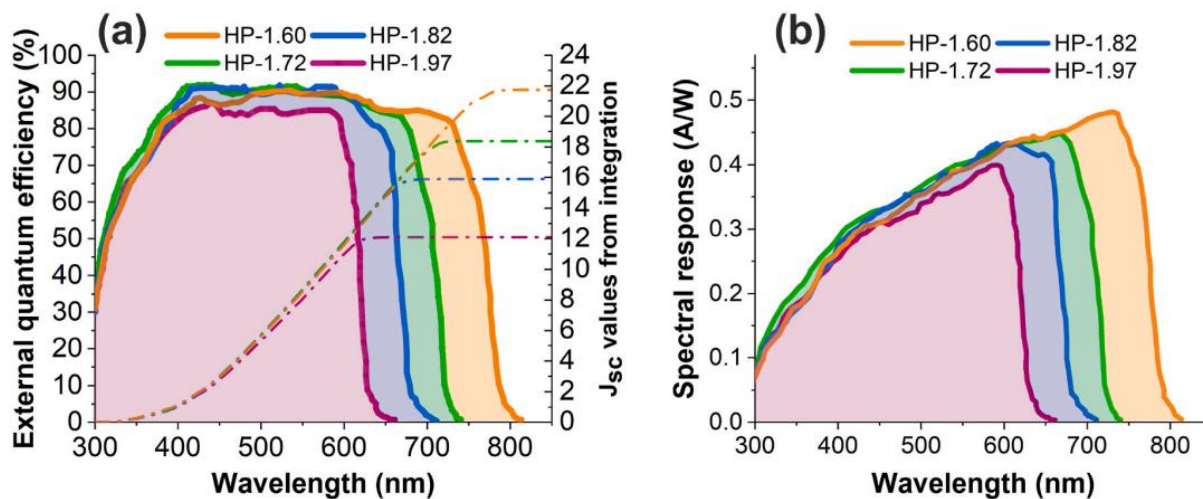


Рисунок 46 – Внешняя квантовая эффективность (а) и спектральная чувствительность (б) приборов HP-1.60, HP-1.72, HP-1.82 и HP-1.97. На графиках внешней квантовой эффективности также приведены значения интегрального тока короткого замыкания (J_{sc}), рассчитанные путём интегрирования в диапазоне 300–850 нм для стандартной солнечной интенсивности (1 солнце) со спектральной освещённостью AM 1.5 G (100 мВт/см^2).

Для всех исследованных конфигураций устройств максимальная эффективность преобразования энергии (КПД) при стандартном спектре AM 1.5 G достигалась при толщине фотоактивного слоя 450 нм. В частности, перовскитный солнечный элемент на основе HP-1.60 с толщиной поглощающего слоя 450 нм продемонстрировал значение КПД 18.8% с параметрами $V_{oc} = 1.03 \text{ В}$, $J_{sc} = 23.4 \text{ мА/см}^2$ и $FF = 0.78$. Увеличение ширины запрещенной зоны в серии HP-1.72 - HP-1.97 привело к ожидаемому росту напряжения холостого хода с 1.12 В до 1.22 В, что объясняется увеличением разности квазиуровней Ферми. Однако это сопровождалось снижением тока короткого замыкания с 19.57 мА/см^2 до 12.8 мА/см^2 вследствие синего сдвига края поглощения, причем экспериментальные значения J_{sc} хорошо согласовывались с расчетными данными, полученными из измерений внешней квантовой эффективности.

4.3 Зависимость электрофизических параметров перовскитных фотоэлементов от спектрального состава искусственного света

Исследование темновых вольт-амперных характеристик выявило выраженный гистерезис с разбросом V_{xx} от 0,05 до 0,55 В при обратном сканировании и до 0,79 В при прямом, что характерно для устройств на основе NiO и связано с неемкостными процессами на границе раздела перовскит/NiO. Анализ параметров диода показал, что значения тока насыщения составляли 10^{-6} - 10^{-7} А/см² для всех конфигураций, при этом увеличение толщины поглощающего слоя до 600 нм приводило к росту J_0 до $9 \cdot 10^{-6}$ А/см². Сопротивление шунтирования демонстрировало четкую зависимость от толщины перовскитного слоя, достигая оптимальных значений при 600 нм, тогда как последовательное сопротивление не показало однозначной корреляции с толщиной или шириной запрещенной зоны.

В условиях искусственного освещения оптимальная толщина поглощающего слоя составила 600 нм независимо от цветовой температуры источника света. Это объясняется особенностями спектра LED-излучения, которое в отличие от AM 1.5 G имеет максимум в области края поглощения перовскита, что требует большей толщины слоя для эффективного поглощения фотонов согласно закону Ламберта. Наибольший рост V_{xx} при увеличении цветовой температуры с 1700 К до 6500 К (+4.1%) наблюдался для HP-1.97, что связано со снижением термизационных потерь при поглощении высокоэнергетических фотонов и коррелирует с увеличением мощности излучения в синей области спектра. Полученные результаты демонстрируют сложную взаимосвязь между оптическими и электронными свойствами перовскитных материалов и параметрами солнечных элементов в различных условиях освещения. Цветовые карты значения напряжения холостого хода лучших образцов перовскитных солнечных элементов при различных цветовых температурах представлены на рисунке 47.

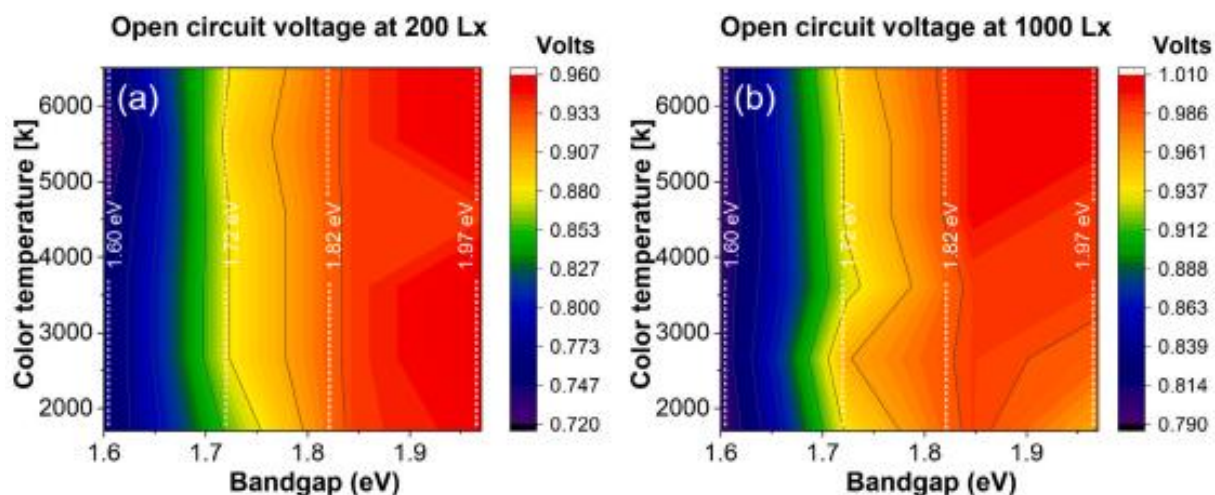


Рисунок 47 – Цветовые карты значения напряжения холостого хода (V_{xx}) лучших образцов перовскитных солнечных элементов при различных цветовых температурах при (a) 200 люкс и (b) 1000 люкс

В ходе исследования было выявлено более сложное поведение тока короткого замыкания ($J_{кз}$) в зависимости от цветовой температуры (СТ) и ширины запрещенной зоны. Максимальные значения $J_{кз}$ наблюдались при СТ 1700 К, тогда как минимальные - в диапазоне (3400 – 4500) К. При освещении 200 Lux и 1700 К устройства НР-1.60 и НР-1.72 демонстрировали схожие значения $J_{кз}$ (31,1 и 31,6 мкА/см² соответственно), тогда как для НР-1.82 этот показатель снижался до 30 мкА/см², а для НР-1,97 - до 23,0 мкА/см². Анализ цветовых карт распределения $J_{кз}$ выявил четкую тенденцию к уменьшению значений при (2700 – 6500) К. Цветовые карты значения тока короткого замыкания ($J_{кз}$) лучших образцов перовскитных солнечных элементов при различных цветовых температурах представлены на рисунке 48.

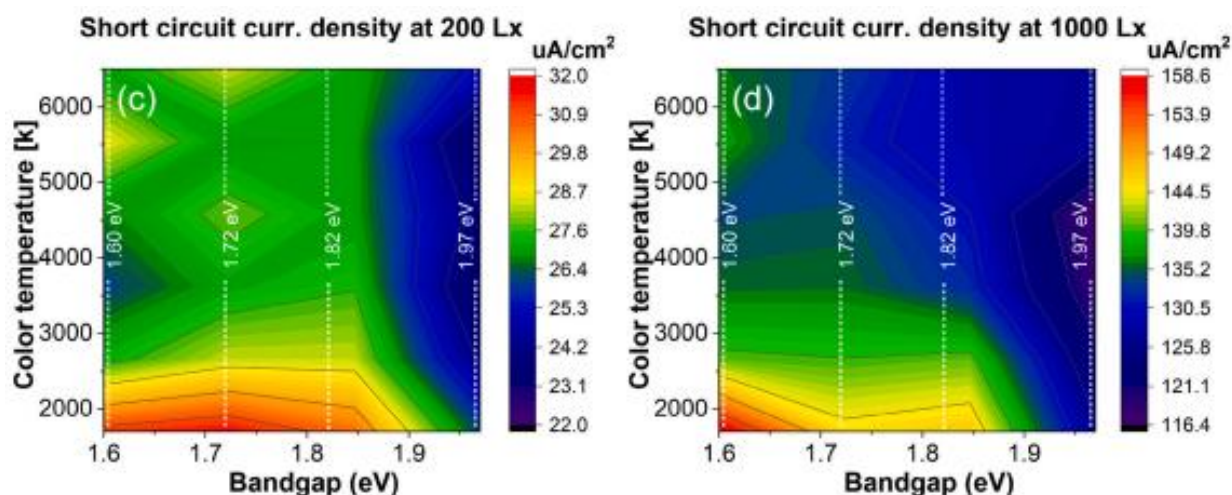


Рисунок 48 – Цветовые карты значения тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$) лучших образцов перовскитных солнечных элементов при различных цветовых температурах при (а) 200 люкс и (б) 1000 люкс

Сравнительный анализ показал, что устройства HP-1.60 демонстрируют незначительное снижение $J_{\text{кз}}$ (на 10 %) при 2700 К, резкое падение (14 – 16) % в диапазоне (3400 – 4500) К и частичное восстановление (на 13%) при (5600 – 6500) К. Аналогичная динамика наблюдалась для других исследованных конфигураций. Важно отметить, что при фиксированной освещенности (Lux) плотность мощности достигает максимума при 1700 К и минимума при 4500 К. При 1000 Lux максимальные значения $J_{\text{кз}}$ также регистрировались при 1700 К: 158,6 мкА/см² для HP-1.60, 145,5 мкА/см² для HP-1.72, 147,0 мкА/см² для HP-1.82 и 126,5 мкА/см² для HP-1.97.

Особый интерес представляет поведение HP-1.72 при 1000 Lux, где потери $J_{\text{кз}}$ относительно значений при 1700 К были минимальными: 4 % при 2700 К, (6 – 7) % при (3400 – 4500) К и 9,5 % при (5600 – 6500) К. Это может свидетельствовать об улучшенной эффективности сбора зарядов в данных устройствах, возможно, благодаря снижению концентрации ловушек или наличию мелких энергетических уровней дефектов, заполняемых уже при 1000 Lux. Подобные эффекты ранее наблюдались в перовскитных составах с регулируемым соотношением галогенидов, где оптимальное легирование способствовало пассивации глубоких дефектных состояний.

Анализ взаимосвязи между $J_{\text{кз}}$ и СТ осложняется вариациями плотности мощности излучения (PI) при изменении цветовой температуры. Для HP с малой запрещенной зоной (1.6 эВ) эта зависимость близка к линейной, тогда как для материалов с большей E_g наблюдается сложная нелинейная корреляция, сильно зависящая от СТ.

Исследование максимальной плотности мощности (P_{max}) выявило, что устройства HP-1.60 - HP-1.82 демонстрируют наивысшие значения при 1700 К для обоих уровней

освещенности. При 200 люкс НР-1.72 и НР-1.82 показали $P_{\max} \approx 20,2$ мкВт/см², тогда как для НР-1.60 и НР-1.97 эти значения составили 17,9 и 18,1 мкВт/см² соответственно. Примечательно, что НР-1.97 продемонстрировал наилучшие характеристики при холодном свете (6500 К) с увеличением $P_{\max}$ с 90,1 до 96,6 мкВт/см² при 1000 люкс. Цветовые карты значения максимальной выходной мощности ($P_{\max}$) лучших образцов перовскитных солнечных элементов при различных цветовых температурах представлены на рисунке 49.

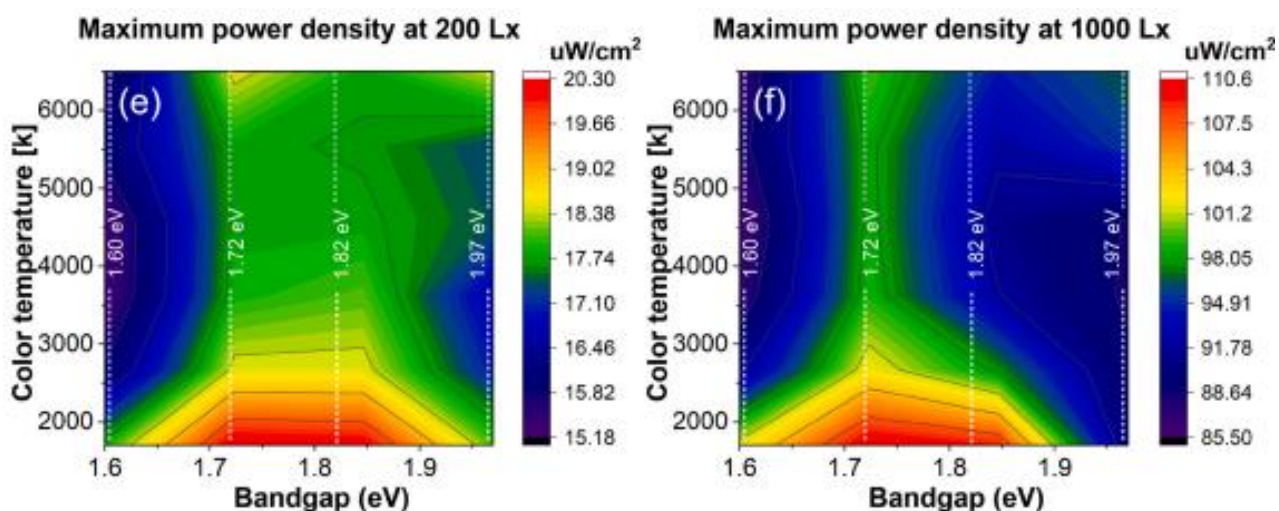


Рисунок 49 – Цветовые карты значения максимальной выходной мощности ($P_{\max}$) лучших образцов перовскитных солнечных элементов при различных цветовых температурах при (а) 200 люкс и (б) 1000 люкс

Анализ эффективности преобразования энергии (КПД) показал, что устройства НР-1,72 с оптимальной шириной запрещенной зоны (1,72 эВ) демонстрируют наилучшие показатели (> 35 % при 1000 люкс и > 32 % при 200 люкс) во всем диапазоне СТ. Это объясняется оптимальным балансом между диапазоном поглощения и значением $V_{\text{хх}}$, что минимизирует потери на термализацию для холодного света без ухудшения поглощения теплого излучения. Зависимость эффективности преобразования энергии (КПД) и выходной мощности ($P_{\max}$) оптимальных образцов перовскитных солнечных элементов представлена на рисунке 50.

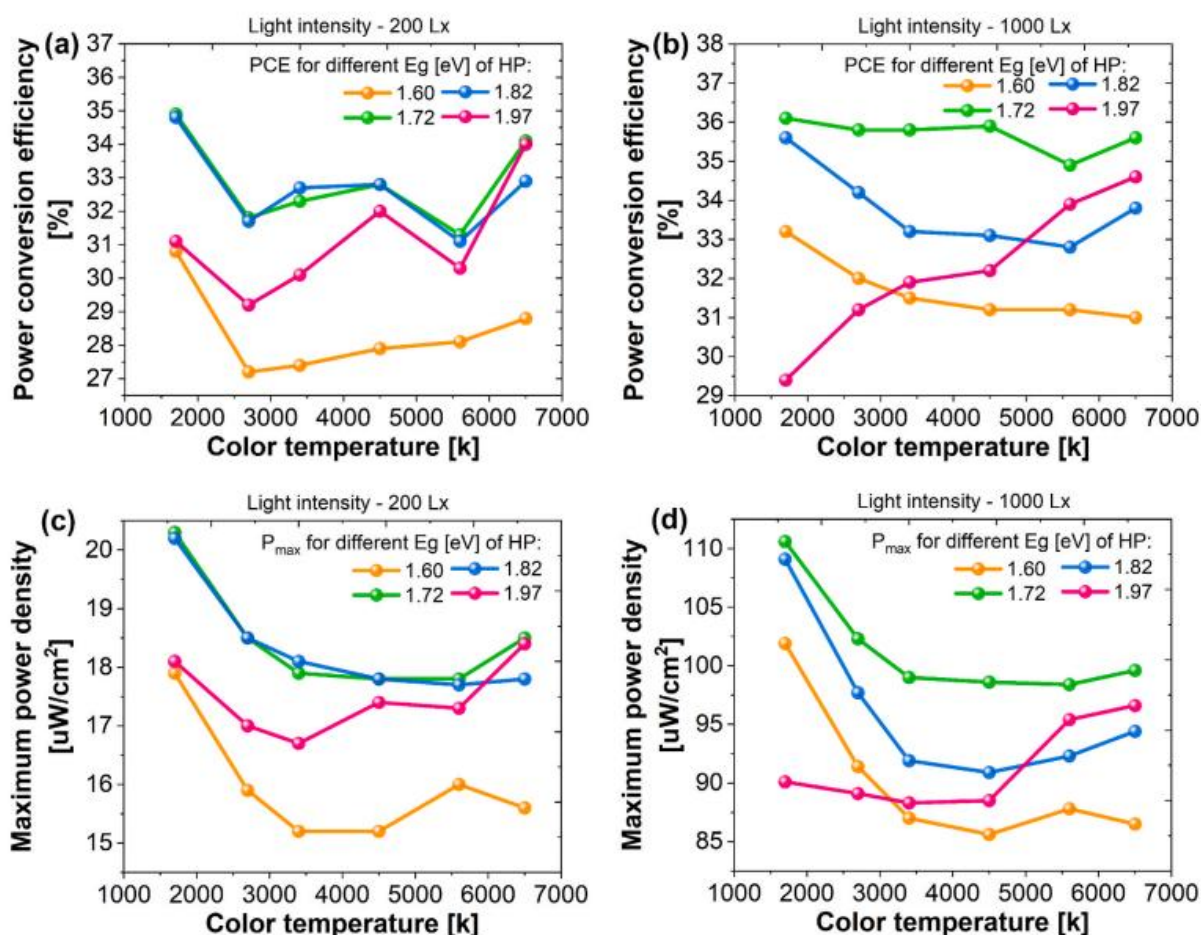


Рисунок 50 – Зависимость эффективности преобразования энергии (КПД) и выходной мощности (P_{max}) оптимальных образцов перовскитных солнечных элементов на основе HP-1,60, HP-1,72, HP-1,82 и HP-1,97 от цветовой температуры источника освещения при интенсивности 200 люкс (а, в) и 1000 люкс (б, г)

4.4 Оптимизация перовскитных солнечных элементов для работы под LED-освещением: экспериментальные результаты и сравнение с теоретическим пределом Шокли-Квайссера

Сравнение с теоретическим пределом Шокли-Квайссера (SQL) выявило, что экспериментальные значения КПД для HP-1,72 достигают 72 % от расчетного предела, демонстрируя значительный потенциал для дальнейшей оптимизации, особенно в части повышения V_{xx} и FF. Полученные результаты подчеркивают перспективность применения перовскитных фотоэлементов для систем энергоснабжения IoT-устройств и носимой электроники в условиях искусственного освещения. Сопоставление экспериментальных значений КПД с теоретическим пределом Шокли-Квайссера для различных E_g поглотителя и цветových температур представлено на рисунке 51.

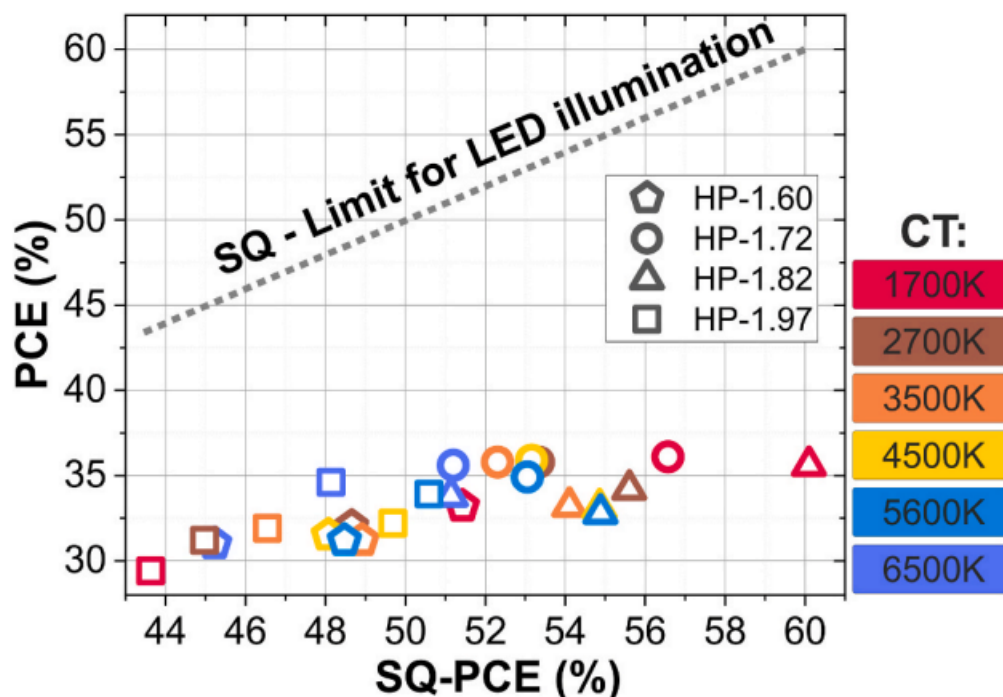


Рисунок 51 – Сопоставление экспериментальных значений КПД с теоретическим пределом Шокли-Квайссера для различных E_g поглотителя и цветовых температур. Форма маркеров соответствует E_g , цвет – CT

В представленном исследовании проведен комплексный анализ влияния цветовой температуры (CT) источников светодиодного освещения на функциональные характеристики перовскитных солнечных элементов (PSC) с варьируемой шириной запрещенной зоны ($E_g = 1.60 - 1.97$ эВ) в условиях внутреннего освещения. Систематическое изучение устройств с идентичной толщиной и морфологией поглощающего слоя позволило установить выраженную корреляцию между спектральными параметрами освещения и фотоэлектрическими показателями. Экспериментальные данные свидетельствуют, что все исследуемые конфигурации демонстрируют максимальную производительность при теплом белом свете (CT = 1700K), при этом значения тока короткого замыкания ($J_{кз}$) варьируются в диапазоне от 26,2 мкА/см² для образцов с $E_g = 1,97$ эВ до 31,6 мкА/см² для PSC с $E_g = 1,72$ эВ при освещенности 200 люкс. При увеличении интенсивности освещения до 1000 люкс наблюдался рост $J_{кз}$ до 126,5 мкА/см² и 158,6 мкА/см² для указанных композиций соответственно.

Критически важным аспектом исследования стало выявление оптимального соответствия между спектральными характеристиками перовскитных материалов и излучением светодиодов. Установлено, что материалы с $E_g = 1,72$ и 1,82 эВ демонстрируют минимальное рассогласование ($\sim 0,05$ эВ) со спектром LED-излучения, тогда как для составов с 1,60 и 1,97 эВ этот параметр превышает 0,20 эВ. Возможность точной настройки

ширины запрещенной зоны перовскитов позволяет оптимизировать их поглотительные характеристики под конкретные условия освещения, минимизируя потери на термизацию и поддерживая высокие значения напряжения холостого хода (V_{xx}). Наибольшие значения $V_{xx} \approx 0,96$ В (200 люкс) и 0,99 В (1000 люкс) зафиксированы для образцов с максимальной $E_g = 1,97$ эВ, демонстрирующих слабую зависимость от цветовой температуры.

Особый практический интерес представляют устройства на основе перовскита с $E_g = 1,72$ эВ, показавшие сбалансированные эксплуатационные характеристики во всем исследованном диапазоне СТ (1700 – 6500 К). Эффективность преобразования энергии (КПД) для данных образцов составила (31,8 – 34,9) % при 200 люкс и (34,9 – 36,1) % при 1000 люкс, а максимальная выходная мощность достигла 20,3 мВт/см² и 110,6 мВт/см² соответственно. Примечательно, что зависимость КПД от цветовой температуры для составов с крайними значениями E_g (1,60 и 1,97 эВ) имеет принципиально различный характер: для первых наблюдается снижение эффективности с 33,2 % до 31,0 % при переходе от 1700 К к 6500 К, тогда как вторые демонстрируют рост КПД с 29,4 % до 34,6 % в аналогичных условиях. Полученные результаты создают научную основу для разработки специализированных перовскитных материалов с оптимизированными оптическими свойствами, ориентированных на конкретные сферы применения в системах сбора рассеянной энергии.

В данной главе проведено комплексное исследование влияния цветовой температуры (1700 – 6500 К) LED-освещения на характеристики перовскитных солнечных элементов с различной шириной запрещенной зоны (1,60 – 1,97 эВ). Установлено, что все исследуемые СЭ демонстрируют максимальные значения J_{kz} (до 158,6 мА/см² при 1000 люкс) и КПД (до 36,1 %) при теплом свете 1700 К, при этом составы с $E_g = 1,72$ эВ показали наилучший баланс параметров ($V_{xx} \approx 0,9$ В, $FF > 75\%$) во всем диапазоне цветовых температур. Минимальное рассогласование ($\sim 0,05$ эВ) края поглощения перовскитов ($E_g = 1,72 - 1,82$ эВ) со спектром LED позволило снизить термизационные потери, тогда как для $E_g = 1,97$ эВ зафиксирован рост V_{xx} до 0,99 В, но с ограниченным сбором фотонов. Экспериментальные образцы с $E_g = 1,72$ эВ достигли 72 % от теоретического предела Шокли-Квайссера, который составляет 48,1 % для этого состава, демонстрируя значительный потенциал для дальнейшей оптимизации. Практически важным результатом стало определение оптимальной толщины поглощающего слоя 600 нм для LED-освещения и рекомендация составов с $E_g = 1,72$ эВ для IoT-устройств благодаря стабильности КПД (> 35 % при 1000 люкс). Перспективы дальнейших исследований включают устранение гистерезиса в V_{xx} через модификацию границы перовскит/NiO, разработку узкозонных перовскитов ($E_g < 1,60$ эВ) и интеграцию ПСЭ в реальные системы энергоснабжения.

Полученные результаты подтверждают высокий потенциал перовскитных фотоэлементов как эффективных преобразователей энергии для автономных устройств в условиях современного искусственного освещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее диссертационное исследование посвящено систематическому изучению характеристик перовскитных солнечных элементов с транспортными слоями NiO_x различной морфологии в условиях низкоинтенсивного освещения (100 – 1000) люкс. В работе проведен сравнительный анализ оптических, структурных и поверхностных свойств тонких пленок NiO_x, синтезированных двумя методами: высокотемпературным пиролизом прекурсора (300°C) и методом нанесения диспергированных наночастиц (100°C).

Экспериментальные результаты выявили ключевую зависимость электрофизических параметров устройств от кристаллической структуры и поверхностных характеристик транспортных слоев. Рентгеноструктурный анализ показал существенное различие в размерах кристаллитов: для компактных слоев (с-NiO) характерны образования размером ~ 5,9 нм, тогда как для нанопористых пленок (np-NiO) зафиксирован широкий диапазон (3,5 – 10,5) нм. Особое внимание заслуживает обнаруженное различие в поверхностной функционализации - в отличие от с-NiO, нанопористые слои демонстрировали наличие гидроксильных групп, что подтверждено методами ИК-спектроскопии.

Исследование вольт-амперных характеристик выявило существенную корреляцию между морфологией транспортного слоя и параметрами устройств. Установлено, что образцы с np-NiO демонстрируют более низкое контактное сопротивление (1 – 2) Ом·см² против (3 – 4) Ом·см² для с-NiO), однако это преимущество нивелируется повышенными токами утечки и сниженным шунтирующим сопротивлением. Как следствие, устройства на основе с-NiO показали превосходство по ключевым эксплуатационным параметрам: средняя выходная мощность составила 90,2 мВт/см² при 1000 люкс, что на (20 – 28) % превышает показатели аналогов с np-NiO (71,6 мВт/см²). При этом в стандартных условиях тестирования (AM 1.5 G) разница в эффективности преобразования энергии между конфигурациями оказалась менее выраженной (16,4 % для с-NiO против 15,1 % для np-NiO), что свидетельствует о различном влиянии морфологии транспортного слоя на процессы переноса заряда в условиях низкой и стандартной освещенности. Полученные данные позволяют заключить, что превосходство компактных слоев NiO_x в условиях низкоинтенсивного освещения обусловлено подавлением поверхностной рекомбинации на границе раздела и снижением паразитных токов утечки.

В ходе проведенного исследования была выполнена комплексная оценка влияния цветовой температуры LED-освещения на фотоэлектрические характеристики перовскитных солнечных элементов с различной шириной запрещенной зоны (1,60 – 1,97 эВ). Экспериментально установлено, что все исследуемые конфигурации

демонстрируют максимальную производительность при теплом белом свете (1700K), при этом оптимальные показатели эффективности преобразования энергии (КПД (34,9 – 36,1) % при 1000 люкс) достигнуты для элементов с шириной запрещенной зоны 1,72 эВ, что объясняется наилучшим соответствием их спектра поглощения характеристикам LED-излучения.

Полученные результаты выявили принципиально различный характер зависимости КПД от цветовой температуры для материалов с крайними значениями E_g : при переходе от 1700 К к 6500 К эффективность элементов с $E_g = 1,60$ эВ снижалась на 6,6 %, тогда как для образцов с $E_g = 1,97$ эВ наблюдался рост КПД на 17,7 %. Такое поведение обусловлено особенностями спектрального рассогласования и открывает перспективы для создания специализированных перовскитных материалов, оптимизированных под конкретные условия эксплуатации. Проведенное сопоставление экспериментальных данных с теоретическим пределом Шокли-Квайссера показало значительный потенциал для дальнейшего улучшения характеристик, особенно в части повышения напряжения холостого хода и коэффициента заполнения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Number of Internet of Things (IoT) connected devices worldwide from 2019 to 2030 | Statista [Electronic resource]. URL: <https://www.statista.com/statistics/1183457/iot-connected-devices-worldwide/>.
- 2 Research G.V. Wearable Technology Market Size, Share & Trends Analysis Report [Electronic resource]. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/wearable-technology-market>.
- 3 Bluetooth SIG. Bluetooth Low Energy Technology [Electronic resource]. URL: <https://www.bluetooth.com/learn-about-bluetooth/bluetooth-technology/low-energy/>.
- 4 Mekki, K., Bajic, E., Chaxel, F., & Meyer F. A comparative study of LPWAN technologies for large-scale IoT deployment // ICT Express. Vol. 5(1). P. 1–7.
- 5 (IEA) I.E.A. The Future of Lighting [Electronic resource]. URL: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-lighting>.
- 6 Best Research-Cell Efficiencies 2021 // NREL. – URL: <https://www.nrel.gov/> (дата обращения: 19.03.2021).
- 7 Lee H.K.H. et al. Outstanding Indoor Performance of Perovskite Photovoltaic Cells - Effect of Device Architectures and Interlayers // Sol. RRL. 2019. Vol. 3, № 1. P. 1800207.
- 8 Cojocaru L. et al. Determination of unique power conversion efficiency of solar cell showing hysteresis in the I-V curve under various light intensities // Sci. Rep. 2017.
- 9 Matiko J.W. et al. Review of the application of energy harvesting in buildings // Measurement Science and Technology. 2014.
- 10 Steim R. et al. Organic photovoltaics for low light applications // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. Elsevier, 2011. Vol. 95, № 12. P. 3256–3261.
- 11 Chen C.Y. et al. Perovskite Photovoltaics for Dim-Light Applications // Adv. Funct. Mater. 2015.
- 12 Dagar J. et al. Highly efficient perovskite solar cells for light harvesting under indoor illumination via solution processed SnO₂/MgO composite electron transport layers // Nano Energy. 2018.
- 13 Yan N. et al. Recent progress of thin-film photovoltaics for indoor application // Chinese Chem. Lett. Chinese Chemical Society, 2020. Vol. 31, № 3. P. 643–653.
- 14 Kim S. et al. Recent progress in solar cell technology for low-light indoor applications // Curr. Altern. Energy. 2019. Vol. 03. P. 1–15.
- 15 Heffernan E. et al. Zero carbon homes: Perceptions from the UK construction industry //

Energy Policy. 2015. Vol. 79. P. 23–36.

16 Lee M.M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // Science, 80. 2012.

17 Brown T.M. et al. Progress in flexible dye solar cell materials, processes and devices // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 28. P. 10788–10817.

18 Zhao C. et al. Interface Modification by Ionic Liquid: A Promising Candidate for Indoor Light Harvesting and Stability Improvement of Planar Perovskite Solar Cells // Adv. Energy Mater. 2018. Vol. 8, № 24. P. 1–8.

19 Xia H.R. et al. Organohalide lead perovskite based photodetectors with much enhanced performance // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 50, № 89. P. 13695–13697.

20 Saidaminov M.I. et al. Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 6. P. 4–10.

21 Edri E. et al. High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite // J. Phys. Chem. Lett. 2013. Vol. 4, № 6. P. 897–902.

22 Dou L. et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 5.

23 Dong R. et al. High-Gain and Low-Driving-Voltage Photodetectors Based on Organolead Triiodide Perovskites // Adv. Mater. 2015. Vol. 27, № 11. P. 1912–1918.

24 Zhu H. et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors // Nat. Mater. 2015. Vol. 14, № 6. P. 636–642.

25 Xing G. et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing // Nat. Mater. 2014. Vol. 13, № 5. P. 476–480.

26 Qingfeng D. et al. Electron-hole diffusion lengths $> 175\ \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals // Sci. express. 2015. Vol. 43210, № 5760. P. 1–8.

27 Kadro J.M. et al. Facile route to freestanding $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals using inverse solubility // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5. P. 1–6.

28 Saidaminov M.I. et al. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 51, № 100. P. 17658–17661.

29 Peng W. et al. Ultralow Self-Doping in Two-dimensional Hybrid Perovskite Single Crystals // Nano Lett. 2017. Vol. 17, № 8. P. 4759–4767.

30 Mateen M. et al. High-performance mixed-cation mixed-halide perovskite solar cells enabled by a facile intermediate engineering technique // J. Power Sources. Elsevier B.V., 2020. Vol. 448, № October. P. 227386.

- 31 Ashurov N. et al. Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells. Part Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes. A review // *Mod. Electron. Mater.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 3, № 1. P. 1–25.
- 32 Noh J.H. et al. Nano Lett. 2013, 13, 1764–1769.pdf // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13. P. 1764–1769.
- 33 Sadhanala A. et al. Preparation of single-phase films of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ with sharp optical band edges // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Vol. 5, № 15. P. 2501–2505.
- 34 Mosconi E. et al. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 27. P. 13902–13913.
- 35 Sheikh A.D. et al. Atmospheric effects on the photovoltaic performance of hybrid perovskite solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Elsevier, 2015. Vol. 137. P. 6–14.
- 36 Mei A. et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability // *Science* 80. 2014. Vol. 345, № 6194. P. 295–298.
- 37 Tanaka K. et al. Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Solid State Commun.* 2003. Vol. 127, № 9–10. P. 619–623.
- 38 D’Innocenzo V. et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 1–6.
- 39 Wang B., Xiao X., Chen T. Perovskite photovoltaics: A high-efficiency newcomer to the solar cell family // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6, № 21. P. 12287–12297.
- 40 Ng C.H. et al. Photovoltaic performances of mono- and mixed-halide structures for perovskite solar cell: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. Vol. 90, № August 2016. P. 248–274.
- 41 Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 15. P. 9019–9038.
- 42 Conings B. et al. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 15. P. 1–8.
- 43 Bekenstein Y. et al. Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 51. P. 16008–16011.
- 44 Kulbak M., Cahen D., Hodes G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr_3 Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 13. P. 2452–2456.
- 45 Wooster W.A., M C.K. Crystal Structure and Photoconductivity of Caesium

Plumbobalides Nuclear Magnetic Resonance in Brass // Proc. Arner. Acad. 1958. Vol. 182, № 1955. P. 131.

46 Jeon N.J. et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells // Nature. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 517, № 7535. P. 476–480.

47 Correa Baena J.P. et al. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering // Energy Environ. Sci. 2015. Vol. 8, № 10. P. 2928–2934.

48 Saliba M. et al. A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells // Nat. Energy. 2016. Vol. 1, № 2. P. 1–7.

49 Bi D. et al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites // Nat. Energy. 2016. Vol. 2. P. 15017.

50 Amat A. et al. Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: Interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting // Nano Lett. 2014. Vol. 14, № 6. P. 3608–3616.

51 Choi H. et al. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells // Nano Energy. Elsevier, 2014. Vol. 7. P. 80–85.

52 Yi C. et al. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells // Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 9, № 2. P. 656–662.

53 McMeekin D.P. et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells // Science 80. 2016. Vol. 351, № 6269. P. 151–155.

54 Saranin D. et al. Hysteresis-free perovskite solar cells with compact and nanoparticle NiO for indoor application // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2021. – T. 227. – C. 111095.

55 Michael Saliba, Taisuke Matsui, Ji-Youn Seo, Konrad Domanski, Juan-Pablo Correa-Baena, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M. Zakeeruddin, Wolfgang Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt and M.G. Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency // Energy Environ. Sci. 2016.

56 Talbanova N. et al. Color-temperature performance of perovskite solar cells under indoor illumination // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2023. – T. 254. – C. 112284.

57 Kim H.S. et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9 % // Sci. Rep. 2012.

58 Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition // Nature. 2013.

59 Xing G. et al. Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃ // Science 80. 2013. Vol. 342, № 6156. P. 344–347.

60 Hutter E.M. et al. Charge Carriers in Planar and Meso-Structured Organic-Inorganic Perovskites: Mobilities, Lifetimes, and Concentrations of Trap States // J. Phys. Chem. Lett. 2015.

Vol. 6, № 15. P. 3082–3090.

61 Heo J.H. et al. Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells with Constant 17,2 % Average Power Conversion Efficiency Irrespective of the Scan Rate // *Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 8, № 5. P. 1602–1608.

62 Zheng K. et al. Trap States and Their Dynamics in Organometal Halide Perovskite Nanoparticles and Bulk Crystals // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120, № 5. P. 3077–3084.

ПРИЛОЖЕНИЕ №1

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора по науке и инновациям
АО «НИИП»



К.И. Таперо

2025 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертации Салогуб Татьяны Олеговны
на тему «Разработка основ технологии получения гетероструктур на основе
галогенидных перовскитов для повышения мощности фотопреобразователей в
условиях низкой освещенности», представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
«2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов и приборов
электронной техники»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертации Салогуб Татьяны Олеговны на тему «Разработка основ технологии получения гетероструктур на основе галогенидных перовскитов для повышения мощности фотопреобразователей в условиях низкой освещенности» на соискание ученой степени кандидата технических наук были внедрены в АО «НИИП» (г. Лыткарино) и использованы при проведении исследований стойкости к воздействию специальных факторов перспективных солнечных элементов в рамках ОКР по разработке КА «Луч-5ВМ», «Глонасс-K2», «Марафон».

Внедрение результатов диссертации Т.О. Салогуб в процесс выполнения научных исследований и разработок в АО «НИИП» способствует повышению информативности и достоверности получаемых результатов, сокращению сроков выполнения исследований.

Начальник отдела 82 управления
радиационных испытаний – испытательного центра

А.С. Петров